

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À  
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À CHICOUTIMI  
COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DE LA MAÎTRISE EN RESSOURCES RENOUVELABLES

par

Geneviève Dumont-Frenette  
B. SC. (BIOLOGIE)

ÉVALUATION DU POTENTIEL DE RÉDUCTION DES FLUORURES DANS LES  
EFFLUENTS D'ALUMINERIES PAR BIO-TRAITEMENT

DÉCEMBRE 2009



### **Mise en garde/Advice**

Afin de rendre accessible au plus grand nombre le résultat des travaux de recherche menés par ses étudiants gradués et dans l'esprit des règles qui régissent le dépôt et la diffusion des mémoires et thèses produits dans cette Institution, **l'Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)** est fière de rendre accessible une version complète et gratuite de cette œuvre.

Motivated by a desire to make the results of its graduate students' research accessible to all, and in accordance with the rules governing the acceptance and diffusion of dissertations and theses in this Institution, the **Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)** is proud to make a complete version of this work available at no cost to the reader.

L'auteur conserve néanmoins la propriété du droit d'auteur qui protège ce mémoire ou cette thèse. Ni le mémoire ou la thèse ni des extraits substantiels de ceux-ci ne peuvent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

The author retains ownership of the copyright of this dissertation or thesis. Neither the dissertation or thesis, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

## RÉSUMÉ

Les fluorures représentent une préoccupation majeure pour l'industrie de l'aluminium. Les pertes se font principalement sous forme de fluorures gazeux (HF) ou de fluorures particulaires générés par l'intermédiaire des dépôts secs et du lessivage par la pluie des événements de toiture. Bien que les concentrations dans l'eau rejetées par l'industrie de l'aluminium rencontrent les critères de qualité des effluents, il importe d'identifier et de mettre au point des alternatives de réduction des rejets en fluorures, comparativement aux méthodes traditionnelles, afin d'améliorer la performance de ses installations. À cet effet, le bio-traitement en utilisant divers sols et végétaux a été retenu. Cette étude s'attarde au niveau des fluorures gazeux puisqu'ils en découlent les fluorures dissous mais aussi, elle tient compte des fluorures provenant de l'eau de pluie et du bassin de rétention de l'usine. Les objectifs principaux de cette étude sont d'évaluer la capacité de prise en charge des fluorures dissous par certaines espèces de végétaux et de les séquestrer sous une forme non-toxique, de même que d'évaluer la capacité du sol à fixer irréversiblement les fluorures.

Des études préliminaires en trois phases permettent de sélectionner des plantes et un sol à la fois performants et optimaux dans la rétention des fluorures. La première phase consiste en un inventaire en milieu industriel (centre d'électrolyse désaffecté), afin de dégager des espèces végétales résistantes et accumulatrices des fluorures gazeux et dissous. La prêle ressort alors comme une espèce intéressante. La deuxième phase vise à évaluer la capacité d'accumulation des fluorures en serre pour sept espèces végétales sur une période de 53 jours. Toutes les espèces végétales ont à la fois toléré et accumulé les fluorures mais à différents niveaux. Ici, le pâturen Kentucky apparaît la meilleure des sept espèces. Enfin, la troisième phase se concentre sur les sols. L'évaluation de la capacité des sols à adsorber les fluorures est réalisée au moyen d'une simulation lente (232 jours) et d'une simulation rapide (39 jours). De plus, des courbes d'isothermes d'adsorption sont effectuées pour vérifier le comportement d'adsorption suivant les isothermes de Freundlich. Tous les résultats convergent dans le même sens, indiquant que le terreau à jardin est très efficace pour retenir les fluorures.

Dans l'intérêt de voir le comportement du sol et des végétaux en milieu industriel, et en vue d'une implantation à grande échelle, des parcelles expérimentales sont installées sur le site de l'usine Laterrière. Aussi, à partir des trois premières phases préliminaires, la prêle et le pâturen sont les deux espèces retenues pour la partie essai pilote en milieu industriel. De la même manière, la quatrième phase conduit à utiliser le terreau à jardin comme substrat. Quarante-deux parcelles de 1 m<sup>3</sup> sont réparties en fonction de trois niveaux d'exposition. Des parcelles avec ou sans toit sont construites pour étudier l'impact des dépôts humides de fluorures. À l'intérieur de ces parcelles se retrouve aléatoirement mais de façon égale soit la prêle, soit le pâturen. Un échantillonnage du sol et de la végétation est réalisé aux automnes 2007 et 2008 au cours duquel sont analysés les fluorures et l'aluminium contenus dans la végétation et le sol. Aussi, des pluviomètres sont placés à

chaque niveau d'exposition pour quantifier l'apport des fluorures dissous dans l'environnement. Les résultats montrent que l'accumulation des fluorures par la végétation est similaire entre les parcelles couvertes et non couvertes de même qu'entre les espèces végétales d'un même niveau d'exposition. L'accumulation des fluorures dans le sol et la végétation diminue avec la diminution de l'exposition aux fluorures. Chez les végétaux, la voie d'entrée première des fluorures demeure la partie aérienne (ratio supérieur à 8 en comparaison de l'accumulation par les racines). Quant au sol, le terreau à jardin retient fortement les fluorures, peu importe le niveau d'exposition ( $> 83\%$ ). De ces résultats, il est suggéré que les plantes absorbent majoritairement les fluorures gazeux alors que le sol fixe les fluorures dissous et particulaires. Les objectifs de recherche sont atteints et ils permettent de valider l'efficacité de la prêle, du pâturin et du terreau à jardin à retenir les fluorures, tout en établissant un modèle théorique de l'enlèvement des fluorures.

## REMERCIEMENTS

J'aimerais tout d'abord remercier Mme Catherine Munger, l'initiatrice de ce projet, pour m'avoir permis d'y prendre part. Ce qui n'était qu'un simple travail s'est transformé tout naturellement en maîtrise. J'ai beaucoup de reconnaissance pour le support et la confiance qu'elle m'a démontrés, tant au niveau professionnel que personnel.

Je me sens privilégiée d'avoir eu pour directeur et co-directeur de maîtrise, MM. Daniel Lord et Amiel Boulleman. Durant le parcours de cette maîtrise, malgré leur emploi du temps chargé, j'ai bénéficié en tout temps de leur soutien, de leur implication et de leurs conseils judicieux qui m'ont guidée tout au long de la réalisation de cette étude. Un merci un peu plus particulier à Amiel, pour lequel un lien d'amitié s'est rapidement développé. Merci pour ta générosité, ta rigueur, ta franchise, ta simplicité, ... Cela aura été un réel plaisir de travailler avec toi.

Sans les professionnels de recherche, il m'aurait été très difficile de réaliser une maîtrise de cette ampleur. J'aimerais souligner particulièrement l'aide de MM. Jacques Allaire et Daniel Gagnon pour leur implication soutenu au cours de ces deux années de même que leur générosité dans le partage de leurs connaissances en agronomie et en horticulture. Aussi, merci aux techniciens de laboratoire de chimie et de biologie qui ont su répondre à mes nombreuses questions et m'ont aidée à perfectionner mes méthodes d'analyse des fluorures. Merci aussi à Marie-Christine Saulnier qui a accepté la tâche de broyer mes échantillons de plantes, tâche redondante et sans défi mais à quel point essentielle.

Mais ce projet n'aurait certainement pas pu se concrétiser sans le soutien financier de RioTinto Alcan. Au fil des années, RTA a développé une conscience environnementale

et ils sont à la source de divers projets de réduction des rejets. C'est valorisant et motivant de travailler pour un industriel qui ne recherche pas que la performance de ses installations mais aussi qui recherche l'amélioration continue.

## TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ.....	II
REMERCIEMENTS.....	IV
TABLE DES MATIÈRES.....	VI
LISTE DES FIGURES.....	VIII
LISTE DES TABLEAUX .....	X
GLOSSAIRE.....	XIII
<b>CHAPITRE I</b>	
<b>LES FLUORURES DANS L'ENVIRONNEMENT ET DANS L'INDUSTRIE DE L'ALUMINIUM....</b>	<b>1</b>
1.1 VÉGÉTATION .....	2
1.2 SOL.....	5
1.3 LES FLUORURES ET L'INDUSTRIE DE L'ALUMINIUM PRIMAIRE.....	7
1.4 OBJECTIFS ET HYPOTHÈSES .....	9
<b>CHAPITRE II</b>	
<b>ÉTUDES PRÉLIMINAIRES</b>	
<b>CAPACITÉ DE RÉTENTION DES FLUORURES PAR LE SOL.....</b>	<b>12</b>
2.1 MISE EN CONTEXTE .....	13
2.2 MÉTHODOLOGIE .....	13
2.2.1 Capacité de rétention des sols – simulation lente .....	13
2.2.2 Capacité de rétention des sols – simulation rapide .....	15
2.2.3 Isothermes d'adsorption .....	17
2.2.4 Méthodes d'analyses des fluorures .....	19
2.3 RÉSULTATS.....	20
2.3.1 Capacité de rétention des sols – simulation lente .....	20
2.3.2 Capacité de rétention des sols – simulation rapide .....	24
2.3.3 Isothermes d'adsorption .....	26
2.4 DISCUSSION .....	32
2.5 SYNTHÈSE.....	37
<b>CHAPITRE III</b>	
<b>ÉTUDES PRÉLIMINAIRES</b>	
<b>CAPACITÉ DE RÉTENTION DES FLUORURES PAR LES VÉGÉTAUX .....</b>	<b>38</b>
3.1 MISE EN CONTEXTE .....	39
3.2 MÉTHODOLOGIE .....	39
3.2.1 Milieu industriel.....	39
3.2.2 Accumulation des fluorures par des végétaux sélectionnés .....	39
3.2.3 Détermination des fluorures dissous dans les végétaux par digestion à l'acide.....	41

3.3 RÉSULTATS .....	42
3.3.1 <i>Milieu industriel</i> .....	42
3.3.2 <i>Accumulation des fluorures par des végétaux sélectionnés</i> .....	45
3.4 DISCUSSION .....	53
3.5 SYNTHÈSE.....	56
<b>CHAPITRE IV</b>	
<b>PARCELLES EXPÉRIMENTALES</b>	
<b>USINE LATERRIÈRE, SAGUENAY .....</b>	<b>58</b>
4.1 MISE EN CONTEXTE .....	59
4.2 MÉTHODOLOGIE .....	59
4.2.1 <i>Suivi</i> .....	62
4.2.2 <i>Échantillonnage</i> .....	63
4.2.3 <i>Méthodes d'analyses des fluorures</i> .....	64
4.3 RÉSULTATS .....	64
4.3.1 <i>Précipitations</i> .....	64
4.3.2 <i>Végétation</i> .....	65
4.3.3 <i>Sols</i> .....	68
4.3.4 <i>Irrigation avec de l'eau industrielle</i> .....	70
4.4 DISCUSSION .....	74
4.4.1 <i>Précipitations</i> .....	74
4.4.2 <i>Végétation</i> .....	75
4.4.3 <i>Sol</i> .....	80
4.4.4 <i>Irrigation avec de l'eau industrielle</i> .....	81
4.5 MODÈLE THÉORIQUE D'ENLÈVEMENT DES FLUORURES.....	82
4.6 SYNTHÈSE.....	87
<b>CHAPITRE V</b>	
<b>CONCLUSIONS.....</b>	<b>88</b>
<b>RÉFÉRENCES .....</b>	<b>92</b>
<b>ANNEXE 1 .....</b>	<b>102</b>

## LISTE DES FIGURES

<b>FIGURE 1.1</b> Structure de l'étude sur la rétention des fluorures par biotraitemen	11
<b>FIGURE 2.1</b> Disposition des cylindres de sol	15
<b>FIGURE 2.2</b> Disposition des cylindres à l'intérieur d'un cabinet de croissance	17
<b>FIGURE 2.3</b> Montage des échantillons de sols sur la plaque agitatrice	18
<b>FIGURE 2.4</b> Fluorures totaux (mg·kg <sup>-1</sup> ) pour trois sols distincts, recevant une quantité d'eau fluorée journalière de 2 mm, 7 mm ou 10 mm, après 232 jours de traitement (n = 1).	18
	22
<b>FIGURE 2.5</b> Fluorures adsorbés (mg·kg <sup>-1</sup> ) pour le terreau à jardin, le SOPRAFLOR X et le SOPRAFLOR L, en fonction des fluorures ajoutés (mg) pour la simulation rapide, $\alpha = 0,05$ (n = 3). La ligne pleine correspond à l'équation d'adsorption de Freundlich ( $y = k \cdot x^n$ ), avec un intervalle de confiance de 95 %, uniquement pour le terreau à jardin et le SOPRAFLOR L	25
<b>FIGURE 2.6</b> Régression linéaire de l'adsorption des fluorures (g·kg <sup>-1</sup> ) pour le terreau à jardin, le SOPRAFLOR X et le SOPRAFLOR L, par leur solubilisation dans différentes solutions fluorées après 24 heures de trempage, (n = 3)	27
<b>FIGURE 2.7</b> Désorption des fluorures (g·kg <sup>-1</sup> ) pour le	28
<b>FIGURE 3.1</b> Disposition des bacs contenant les plantes terrestres à l'intérieur de la serre.	41
<b>FIGURE 3.2</b> Végétation de l'entre-salle de cuves 21B de l'usine Arvida, à l'été 2006	43
<b>FIGURE 3.3</b> Végétation de l'entre-salle de cuves 20B de l'usine Arvida, à l'été 2006	43
<b>FIGURE 3.4</b> Cinétique d'accumulation des fluorures ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.) dans la partie aérienne du bambou, du tournesol et du gazon, cultivés dans du terreau à jardin, avec ou sans engrais ajouté à l'eau d'arrosage (n = 3,	46

<b>FIGURE 3.5</b> Cinétique d'accumulation des fluorures ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.) dans la partie aérienne du seigle, du blé, de l'avoine et du sarrasin, cultivés dans du terreau à jardin ou à pelouse et avec de l'engrais ajouté à l'eau d'arrosage ( $n = 3$ , $\alpha = 0,05$ ).....	47
<b>FIGURE 3.6</b> Accumulation des fluorures ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.) pour le gazon, le tournesol et le bambou, ayant pour sol du terreau à jardin et reçu de l'engrais ou non avec l'eau d'arrosage, au jour 53, ( $n = 3$ , $\alpha = 0,05$ ) .....	49
<b>FIGURE 3.7</b> Accumulation des fluorures ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.) pour l'avoine, le seigle, le blé et le sarrasin, au jour 53 ( $n = 3$ ).....	50
<b>FIGURE 3.8</b> Accumulation des fluorures ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.) pour le blé et le sarrasin selon l'utilisation de terreau à jardin ou de terreau à pelouse, au jour 53 ( $n = 3$ ).....	52
<b>FIGURE 4.1</b> Photographie aérienne de l'usine Laterrière, avec les sites d'exposition aux fluorures.....	60
<b>FIGURE 4.2</b> Fluorures ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.) accumulés dans la végétation en fonction de l'irrigation (I), de l'espèce (S) et de la partie végétale (P), en septembre 2008 ( $n = 6$ et $\alpha = 0,05$ ) .....	72
<b>FIGURE 4.3</b> Fluorures disponibles ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.) mesuré dans le terreau à jardin pour les parcelles couvertes au bassin de rétention, irriguées ou non avec l'eau du bassin de rétention, en septembre 2008 ( $n = 6$ et $\alpha = 0,05$ ).....	73
<b>FIGURE 4.4</b> Voies d'entrées aérienne ou racinaire des fluorures ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ $F_{\text{totaux}}$ P.S.) et de l'aluminium ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ $\text{Al}_{\text{total}}$ P.S.) pour la prêle et le pâturin, au niveau d'exposition élevée ( $n = 6$ ).....	83

## LISTE DES TABLEAUX

<b>TABLEAU 2.1</b> Caractérisation des différents terreaux (g·kg <sup>-1</sup> ). ....	14
<b>TABLEAU 2.2</b> Caractérisation des différents terreaux (mg·kg <sup>-1</sup> ). ....	16
<b>TABLEAU 2.3</b> Capacité de rétention des fluorures (%) de 4 sols distincts sur une période variable (jours). ....	20
<b>TABLEAU 2.4</b> Fluorures disponibles et totaux (mg·kg <sup>-1</sup> ) pour le terreau à pelouse, le terreau à jardin, le sable argileux et le terreau noir et chaux, au début et à la fin de l'expérience. ....	23
<b>TABLEAU 2.5</b> Rétention (%) des fluorures dans le sol pour le terreau à pelouse, le terreau à jardin, le sable argileux et le terreau noir et chaux, au début et à la fin de l'expérience. ....	24
<b>TABLEAU 2.6</b> Variables de l'équation exponentielle décroissante : $y = a \cdot e^{(-b \cdot x)}$ , appliquée à la désorption. ....	29
<b>TABLEAU 2.7</b> Récapitulatif de la charge des fluorures dans le sol (g·kg <sup>-1</sup> ) ajouté initialement et à la suite des isothermes et/ou de la désorption, et calcul de l'adsorption des fluorures (%), pour le terreau à jardin, le SOPRAFLOR L et le SOPRAFLOR X, (n = 3). ....	30
<b>TABLEAU 2.8</b> Cumulatif des résultats d'adsorption maximale des fluorures (mg·kg <sup>-1</sup> ) du terreau à jardin, pour la simulation lente et rapide, l'isotherme d'adsorption et la désorption, (n = 3). ....	31
<b>TABLEAU 3.1</b> Traitements réalisés pour chaque espèce végétale ....	40
<b>TABLEAU 3.2</b> Analyses des fluorures dissous (µg·g <sup>-1</sup> P.S.) dans la végétation de l'entre-salle de cuves 20B et 21B de l'usine Arvida, à l'été 2006. ....	43
<b>TABLEAU 3.3</b> Analyses des fluorures dissous (µg·g <sup>-1</sup> P.S.) dans les arbres de l'entre-salle de cuves 20B et 21B de l'usine Arvida, à l'été 2006. ....	44
<b>TABLEAU 3.4</b> Analyse de la variance. Accumulation des fluorures par le gazon, le tournesol et le bambou, ayant pour sol le terreau à jardin, avec ou sans engrais, au jour 53 (n = 3, $\alpha = 0,05$ ). ....	48

<b>TABLEAU 3.5</b> Analyse de la variance. Accumulation des fluorures par l'avoine, le seigle, le blé et le sarrasin, ayant pour sol du terreau à jardin ou du terreau à pelouse, au jour 53 (n = 3, $\alpha = 0,05$ ).....	49
<b>TABLEAU 3.6</b> Analyse de la variance. Accumulation des fluorures par l'avoine, le seigle, le blé et le sarrasin, en fonction du terreau à jardin et du terreau à pelouse, au jour 53 (n = 3, $\alpha = 0,05$ ).....	51
<b>TABLEAU 3.7</b> Fluorures disponibles et totaux ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) et fluorures retenus (%) pour le terreau à jardin et le terreau à pelouse, à la fin de l'expérience.....	52
<b>TABLEAU 4.1</b> Répartition aléatoire des traitements pour chacun des niveaux d'exposition. Les nombres représentent le numéro de parcelle (1 à 12 par site).....	61
<b>TABLEAU 4.2</b> Dates de début et de fin de l'arrosage des parcelles expérimentales et de récolte de l'eau des pluviomètres.....	62
<b>TABLEAU 4.3</b> Sommation des fluorures ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ ), pH et conductivité mesurés dans l'eau des pluviomètres, de juillet 2007 à septembre 2008 (n = 52, $\alpha = 0,05$ ).....	65
<b>TABLEAU 4.4</b> Analyse de la variance. Accumulation des fluorures dans la partie aérienne de la prêle et du pâturin, en septembre 2007 et 2008, n = 3 et $\alpha = 0,05$ .....	66
<b>TABLEAU 4.5</b> Fluorures ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.) accumulés dans la partie aérienne et les racines du pâturin et de la prêle pour les parcelles à l'usine Laterrière, en septembre 2007 et 2008 (n = 6 et $\alpha = 0,05$ ).....	67
<b>TABLEAU 4.6</b> Analyse de la variance. Fluorures disponibles et totaux mesurés dans le sol en fonction des niveaux d'exposition et de la végétation en place, en septembre 2008 (n = 3 et $\alpha = 0,05$ ).....	68
<b>TABLEAU 4.7</b> Charge en fluorures disponibles ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), fluorures totaux ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) et fluorures retenus ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), mesurés dans le terreau à jardin des parcelles expérimentales de l'usine Laterrière, à l'automne 2008, (n = 12, sauf «initial», n = 1).....	69
<b>TABLEAU 4.8</b> Analyse de la variance. Accumulation des fluorures ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.) dans la végétation pour les parcelles couvertes au niveau d'exposition faible, irriguées ou non avec l'eau du bassin de rétention, en septembre 2008, (n = 3).....	71
<b>TABLEAU 4.9</b> Analyse de la variance. Effet de l'irrigation sur la charge en fluorures disponibles et totaux ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), mesurés dans le terreau à jardin des parcelles expérimentales, à l'automne 2008 (n = 6 et $\alpha = 0,05$ ).....	73

<b>TABLEAU 4.10</b> Ratios entre chacun des niveaux d'exposition, attribuables aux fluorures dissous mesurés dans l'eau de pluie et la végétation, de même que des fluorures gazeux pour les iso-contours.....	74
<b>TABLEAU 4.11</b> Valeurs théoriques utilisées pour établir le modèle de rétention des fluorures par les végétaux et le sol, à l'échelle d'une année en zone d'exposition élevée. ..	84
<b>TABLEAU 5.1</b> Évaluation de la proportion des fluorures totaux et de l'aluminium pris en charge par le terreau à jardin, la prêle et le pâturin.....	91
Revue de la littérature sur l'accumulation des fluorures par la végétation, exprimée par poids sec.....	102

## GLOSSAIRE

**ABSORPTION** : processus biologique de transport actif ou passif d'une substance dans un organisme<sup>1</sup>.

**ADSORPTION** : enrichissement (adsorption positive ou brève adsorption) d'un ou plusieurs composants à la surface d'une matière (sol, végétaux...)<sup>1</sup>.

**CL50** : concentration létale auprès de 50 % des individus.

**DIFFUSION PASSIVE** : le transport par diffusion est considéré comme étant un processus passif, qu'il soit simple ou facilité. Le terme passif signifie que le transport n'exige pas d'apport direct d'énergie d'origine métabolique. L'énergie nécessaire au transport trouve son origine dans l'existence soit d'un gradient de concentration soit d'un gradient électrochimique du soluté à transporter. Par conséquent, le transport par diffusion ne provoque pas d'accumulation de solutés contre un gradient électrochimique<sup>2</sup>.

**LOAM** : classe de texture de sol. C'est un sol composé d'un mélange de sable, d'argile, de silt et de matière organique<sup>3</sup>.

**MES** : matière en suspension.

**PODZOL** : ordre de sols ayant des horizons B podzoliques dans lesquels sont accumulés, en association amorphes, des matières organiques, de l'aluminium et généralement du fer. C'est un sol forestier acide, cendreux, délavé, des zones humides et froides<sup>2</sup>.

---

<sup>1</sup> IUPAC

<sup>2</sup> Physiologie végétale, W.G. Hopkins

<sup>3</sup> Glossaire des termes de la science des sols

**RHIZOME** : le rhizome est la tige souterraine, généralement horizontale, de certaines plantes vivaces. Il diffère d'une racine par sa structure interne, et en ce qu'il porte des feuilles réduites à des écailles, des nœuds et des bourgeons, qui produisent des tiges aériennes et des racines adventives. C'est souvent un organe de réserve stockant de l'amidon ou de l'inuline. Le rhizome peut dans certains cas se ramifier considérablement et permettre ainsi la multiplication végétative de la plante ; c'est le cas du chiendent ou des bambous.<sup>4</sup>

---

<sup>4</sup> Techno-science.net

## **CHAPITRE I**

### **LES FLUORURES DANS L'ENVIRONNEMENT ET DANS L'INDUSTRIE DE L'ALUMINIUM**

Le fluor est un élément très réactif qui n'est pas présent à l'état élémentaire dans la nature. Il se retrouve plutôt lié avec d'autres ions que l'on regroupe sous le nom de fluorures. Il fait parti du groupe des halogènes et il est très électronégatif (Fornasiero, 2001).

### 1.1 VÉGÉTATION

Les fluorures ne sont pas un élément essentiel pour la croissance des végétaux puisqu'ils peuvent compléter leur cycle de vie en son absence (Weinstein, 1977). Les végétaux peuvent accumuler les fluorures au contact du sol et de l'air. Via le sol, ils pénètrent par diffusion passive au niveau de la racine et remontent dans la tige lors de la transpiration (IPCS, 1984). En solution dans le sol, les fluorures peuvent former des complexes, entre autres avec l'aluminium, le silicium, le bore et l'hydrogène. Selon l'espèce végétale, le système racinaire aura plus ou moins de facilité à assimiler ces fluorures complexés (Stevens *et al.*, 1997). Via l'atmosphère, les fluorures se déposent sur la surface de la plante exposée puis pénètrent par les stomates. Les dépôts de surface peuvent contribuer jusqu'à 60 % du total des fluorures mesurés à l'intérieur des feuilles (Bonte, 1982 ; Weinstein et Alscher-Herman, 1982 ; IPCS, 1984). Et puisqu'ils se retrouvent sur des surfaces actives telles que les stomates, les fluorures peuvent affecter une variété de processus métaboliques résultant en une modification de l'apparence, de la croissance et de la reproduction des végétaux (Bonte, 1982 ; Weinstein et Alscher-Herman, 1982).

Que les fluorures gazeux soient sous forme de HF, F<sub>2</sub>, SiF<sub>4</sub> ou de H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, différentes études ont montré qu'ils ont la même toxicité et qu'ils provoquent les mêmes symptômes (Treshow, 1971). Pour ce qui est des dépôts secs, la taille des particules de fluorures est déterminante pour sa toxicité. Ainsi, il semblerait que des particules inférieures à 0,5 µm seraient plus toxiques que des particules de plus grande taille. Cela s'explique par la plus grande facilité pour ces fluorures à se solubiliser et à pénétrer à l'intérieur des stomates (Treshow, 1971 ; Garrec et Passera, 1980).

Majoritairement, la translocation des fluorures se fait de façon ascendante c'est-à-dire du système racinaire vers la tige puis les feuilles. Toutefois, d'après une étude de Garrec et Vavasseur (1977) sur le peuplier baumier, il peut se produire des mouvements descendants des fluorures, cette fois-ci, des feuilles vers les racines. Mais cette translocation demeure très faible (Benedict *et al.*, 1964 ; Cooke *et al.*, 1978).

Le lessivage par la pluie, la mort et la chute de feuilles, la disparition des cires épicuticulaires, la transpiration cuticulaire, la translocation des fluorures de même que l'augmentation de la biomasse ont pour conséquence de réduire ou d'éliminer une partie de la charge en fluorures accumulés par la plante (Davison, 1982 ; Garrec et Chopin, 1983 ; Van der Eeden, 1991). Plus encore, des études menées par Garrec et Chopin (1983), ont démontré que le sapin (*Abies alba* Mill.) a la capacité de perdre par volatilisation une partie des fluorures absorbés. Et d'après Davison (1982), ceci s'opérerait sous forme de HF inorganique. Le processus métabolique demeure inconnu mais peut résulter d'une « détoxicification » directe ou indirecte (Garrec et Chopin, 1983).

Les fluorures possèdent un potentiel considérable pour causer des dommages écologiques. N'étant pas biodégradables, ils s'accumulent alors dans l'environnement. La phytotoxicité du fluor dépend de la concentration des fluorures dans l'atmosphère, de sa spéciation, de la durée d'exposition et de la sensibilité de chaque espèce (Treshow, 1971 ; Vike, 1999 ; Jezierska-Madziar *et al.*, 2003). De plus, la sensibilité de l'espèce varie à l'intérieur même de la variété de la plante, de l'âge des feuilles et des caractéristiques du sol (Kalinic *et al.*, 2005). Pour une exposition suffisamment longue, la phytotoxicité des fluorures est de l'ordre de quelques  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (Kisman *et al.*, 1983). L'accumulation des fluorures particulaires par la végétation répond à une équation linéaire avec la durée de l'exposition (Garrec et Passera, 1979). Une exposition ponctuelle ou intermittente, même si elle demeure plus élevée qu'une exposition permanente, limite l'apparition de nécroses. Ainsi, le développement de dommages va dépendre de la capacité de la plante à récupérer entre deux expositions (Treshow, 1971). Malgré la connaissance de tous ces facteurs, il n'est pas possible d'établir des valeurs seuils afin d'éviter l'apparition de dommages à la végétation imputables aux fluorures.

L'environnement est un acteur important de l'expression de la toxicité des fluorures pour la végétation. Tout d'abord, considérant la température, celle-ci influence fortement les dommages développés par les végétaux exposés aux fluorures. Des températures basses sont plus favorables à la résistance des végétaux que lorsque la température excède 35 à 38 °C (Treshow, 1971). Aussi, une humidité relative élevée aurait pour conséquence d'augmenter la toxicité des fluorures en favorisant leur absorption par la plante. Les fluorures gazeux provenant de particules adsorbées sur la surface foliaire seraient dissous plus rapidement (Garrec et Passera, 1979). S'ajoute aussi à ces facteurs la présence d'autres contaminants atmosphériques ( $O_3$  et  $SO_2$ ), pouvant avoir un effet synergique avec les fluorures (Treshow, 1971). De plus, les fluorures peuvent modifier négativement la relation existante entre la plante et son parasite hôte (Treshow, 1971).

Les symptômes spécifiques à une pollution fluorée s'observent au niveau du feuillage, par une chlorose du bout et de la portion marginale des feuilles. Elle peut s'étendre jusqu'à l'apparition de lésions nécrotiques, de déformations ou de développements anormaux du fruit. Il peut, de plus, y avoir ralentissement ou arrêt de la croissance par l'action inhibitrice du fluor sur des processus physiologiques tels que la respiration et les cycles métaboliques (Kabata-Pendias et Pendias, 1992 ; Fornasiero, 2003). Toutefois, aucun de ces symptômes n'est spécifique aux fluorures et plusieurs autres stress peuvent avoir des effets similaires (Treshow, 1971). Cela implique que le diagnostic de toxicité due aux fluorures doit être fait à partir d'évidences visuelles et chimiques accompagné d'une comparaison d'espèces connues comme tolérantes autour de la source (IPCS, 2008).

La sensibilité des végétaux vis-à-vis des fluorures demeure très variable. Globalement, la plupart des conifères sont sensibles aux fluorures gazeux, et plus particulièrement au moment de la croissance des aiguilles. La plupart des feuillus et des arbustes présentent des résistances intermédiaires. Il peut même y avoir une grande différence de sensibilité entre le feuillage et les fruits du même individu (IPCS, 2008). Quant aux fleurs ornementales, elles présentent des susceptibilités variables. Toutefois, plusieurs s'entendent pour dire qu'à l'intérieur de la famille des iridacées, les glaïeuls sont

parmi les fleurs les plus sensibles (Sinha *et al.*, 2000). Malgré ce qui vient d'être indiqué ci-haut, certaines plantes peuvent tolérer de grandes quantités de fluorures sans être affectées (Murray, 1985).

Outre la sensibilité des végétaux, les fluorures ont montré des effets au niveau de la croissance végétale mais pas toujours négativement. Treshow et Harner (1968) ont indiqué pour le haricot qu'une exposition à de faibles concentrations fluorées a stimulé leur croissance. Chez certains végétaux, une stimulation de la croissance a été induite lors d'une exposition à des concentrations élevées en fluorures alors qu'à de faibles concentrations, il a été observé des apparitions de chloroses ou nécrose, affectant la croissance de la plante (Treshow *et al.*, 1967 ; Treshow et Harner, 1968). De plus, les fluorures ont une forte incidence économique lorsqu'il est question de commercialisation des produits, par exemple de pêches, d'oranges, de cerises..., dont la taille des fruits ou même leur abondance peuvent être réduites selon l'importance de la pollution fluorée. Dans le secteur de l'agriculture, les fluorures ont pour conséquence de réduire ou de diminuer la qualité des plantes fourragères de même que d'abaisser le taux de germination des semis. Aussi, ils tendent à réduire la pollinisation en mobilisant le calcium, élément essentiel pour la germination du pollen et de la croissance du tube pollinique (Treshow, 1971).

Une revue de littérature a été effectuée afin d'identifier différentes espèces de plantes ayant la capacité naturelle d'absorber ou de fixer les fluorures présents dans leur environnement. Une liste d'espèces végétales, à la fois terrestres et aquatiques, dont les sujets de recherche étaient en partie orientés sur leur capacité d'accumulation des fluorures issus de leur environnement, est présentée à l'annexe 1.

## 1.2 SOL

Les fluorures sont présents naturellement dans le sol mais il arrive parfois que leur présence provienne d'une contamination de l'air ambiant (Treshow, 1971). Plus de 90 % des fluorures naturels dans le sol sont insolubles ou fortement liés avec les particules du sol (Fornasiero, 2003). Néanmoins, plusieurs facteurs interagissent sur la mobilité et la toxicité

des fluorures lorsqu'ils proviennent de la pollution industrielle. Les facteurs prédominants contrôlant le niveau des ions en solutions dans le sol sont le pH, la quantité de matière organique, les métaux et les minéraux présents (Stevens *et al.*, 1998 ; Kabata-Pendias et Pendias, 1992). Succinctement, l'argile, le calcium, la matière organique et le phosphore ont pour effet de fixer le fluor dans le sol (Peek et Volk, 1985) alors qu'une concentration élevée de sodium ou de potassium entraîne plutôt une augmentation de la solubilité du fluor (Treshow, 1971 ; Murray, 1984). Cette solubilité accrue du fluor s'explique par le fait qu'il se dissocie facilement du sodium et du potassium, pour se retrouver sous forme d'ions libre F<sup>-</sup>. Aussi, la disponibilité du fluor augmente avec la diminution du pH du sol, principalement autour de 5 à 6 (Stevens *et al.*, 1998 ; Arnesen, 1997 ; Kabata-Pendias et Pendias, 1992 ; Peek et Volk, 1985). Par ailleurs, le mouvement et le pourcentage d'accumulation des fluorures dans le sol vont être influencés par les interactions entre les phases liquides et solides (Flühler *et al.*, 1982).

Lorsque le terme d'adsorption des fluorures par un sol est utilisé, il inclus généralement l'échange entre les anions, la précipitation, la formation de mélanges solides et un certain degré de complexation (Flühler *et al.*, 1982). Globalement, il fait référence à toutes les formes sous lesquelles se rencontrent les fluorures, en y excluant l'ion libre F<sup>-</sup>. L'adsorption des fluorures est souvent représentée par l'équation de Langmuir ou de Freundlich. La première équation considère que l'adsorption est quasi proportionnelle à la concentration de l'espèce réactive présente dans la phase aqueuse, jusqu'à saturation des sites. Tandis que la deuxième équation réfère à un système où l'adsorption n'est pas directement proportionnelle à la composition chimique de l'espèce en solution. C'est donc un système qui pourrait comporter plusieurs types de sites, ceux de faibles et de fortes affinités pour les espèces chimiques (Sansoulet, 2007). Selon la forme des ions en solution dans le sol, l'une ou l'autre des équations sera utilisée.

Une étude de Flühler *et al.*, (1982) a démontré que l'adsorption des fluorures peut être réversible (désorption) sur sol acide, alors que ce n'est pas le cas pour un sol calcaire. De ce fait, il devient important de tenir compte de la désorption afin de caractériser adéquatement le mouvement des fluorures dans le sol. L'augmentation du temps de contact

entre les fluorures et le sol a pour effet de diminuer la désorption lors d'ajout de  $\text{CaCl}_2$  par exemple. Le cation utilisé pour produire la désorption des fluorures va influencer directement la réponse. En présence de Na, la désorption sera plus grande que par l'utilisation de K ou de Ca. À la fois, la concentration des sels en solution dans le sol de même que leur nature va affecter l'adsorption / désorption. Lors de la désorption des fluorures, il se produit une diminution du pH compte tenu que les ions fluorures adsorbés sont échangés pour des ions hydroxyles ( $\text{OH}^-$ ) (Barrow et Shaw, 1982).

### **1.3 LES FLUORURES ET L'INDUSTRIE DE L'ALUMINIUM PRIMAIRE**

Dans le cadre de la production de l'aluminium et plus précisément concernant les alumineries Rio Tinto Alcan mises en service après 1985, pour une capacité de production d'environ 994 000 tonnes·an<sup>-1</sup> au Saguenay-Lac-St-Jean, les rejets totaux annuels en fluor se situent autour de 10,7 tonnes·an<sup>-1</sup> (Gouvernement du Québec, 2002). Ces fluorures sont principalement rejetés sous forme gazeuse (HF) et ils sont générés au cours du procédé d'électrolyse. Les fluorures émis par l'industrie sont apportés à la surface du sol par la retombée directe ou par lessivage de particules de fluorures, mais aussi par l'adsorption de fluorures gazeux dans la pluie et la neige (Bégin *et al.*, 2003). La plupart des particules de fluorures sont des composés stables et elles peuvent être contrôlées par la déposition sèche et humide sur la végétation ou au sol. En relation avec les conditions climatiques, notamment l'intensité et la durée des précipitations de même que la direction des vents, un gradient de pollution s'établit autour de l'usine (Franzaring *et al.*, 2006).

Dans un souci de diminution de son empreinte environnementale liée aux rejets de fluorures aqueux, Rio Tinto Alcan a, dans un premier temps, mandaté la firme BPR pour évaluer les procédés physico-chimiques connus. Cela a donné lieu à la réalisation d'une revue de la littérature quant aux procédés permettant la réduction des fluorures contenus dans les effluents des alumineries.

Les coûts élevés impliqués par ces technologies ainsi que les difficultés d'application au type de rejets visé par l'entreprise ont encouragé Rio Tinto Alcan à regarder du côté des biotechnologies environnementales.

La biotechnologie environnementale se définit comme « l'application des sciences et des technologies des organismes vivants ainsi que de leurs parties, produits et modèles, en altérant ou non le matériel vivant ou non vivant, dans le but de produire un savoir, des biens et des services » (van Beuzekom et Arundel, 2006).

Les biotechnologies environnementales visent la protection de la qualité de notre environnement ou l'assainissement de celui-ci. Elles ont pour avantage d'aider à développer des produits et procédés qui produisent moins de déchets et utilisent moins de ressources renouvelables et d'énergie. De plus, elles sont moins coûteuses que les procédés chimiques. Toutefois, elles sont généralement un peu plus lentes et il peut être difficile de trouver l'enzyme, les bactéries ou les plantes adéquates pour une application déterminée. Quoiqu'il en soit, les biotechnologies environnementales constituent un fer de lance dans toute stratégie de développement durable (Fédération européenne de biotechnologie, 1999)

Certains aspects des biotechnologies environnementales s'avèrent intéressants pour diminuer les rejets en fluorures dissous issus de l'opération des alumineries de Rio Tinto Alcan du Saguenay-Lac-Saint-Jean. Le problème des fluorures pour les alumineries passe avant tout par l'intermédiaire des dépôts secs et du lessivage par la pluie des événements de toitures. Bien que les épurateurs à sec diminuent de 99,5 % les émissions en fluorures gazeux, les rejets dans le milieu naturel des effluents des alumineries de la région du Saguenay-Lac-Saint-Jean avoisinent les  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de fluorures. Même si les concentrations émises par les alumineries rencontrent largement les critères de qualité des effluents ( $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ F}$ )<sup>5</sup>, il importe d'identifier et de mettre au point des alternatives de réduction des rejets en fluorures afin de toujours améliorer la performance

<sup>5</sup> Critère de qualité de l'eau de surface au Québec (SERT 1989), Développement durable, environnement et parcs, Québec, 2002.

environnementale de ces installations. À cet effet, la méthode par biotraitements s'avère dans cette situation la plus prometteuse pour tous les avantages qu'elle offre : réduction des coûts, de la consommation énergétique et des impacts environnementaux des décharges d'eau usée.

#### **1.4 OBJECTIFS ET HYPOTHÈSES**

Trois alternatives de réduction des rejets en fluorures ont été identifiées par Rio Tinto Alcan comme méritant un effort de recherche et de développement afin d'explorer leur capacité à réduire les fluorures et leur potentiel d'applicabilité dans le contexte des alumineries.

- 1) Utiliser la capacité de prise en charge des fluorures dissous par certaines espèces de végétaux et de les séquestrer sous une forme non-toxique, réduisant ainsi leur biodisponibilité et leur toxicité potentielle pour les organismes du milieu récepteur ;
- 2) Utiliser le potentiel d'adsorption de différents sols pour complexer les ions fluorures des effluents ;
- 3) Utiliser l'eau des bassins de rétention des usines pour irriguer la végétation aux alentours (sur la propriété RTA) afin de réduire la charge en fluorures émise à l'effluent.

Ces alternatives ont mené à fixer des objectifs pour la réalisation de cette étude. Premièrement, afin d'étudier la capacité des plantes à séquestrer les fluorures, les objectifs sont :

- 1.1 Vérifier le potentiel de croissance de plantes fourragères en les exposant à une eau d'arrosage fluorée ;
- 1.2 Évaluer la charge en fluorures pour des espèces végétales, en milieu naturel, exposées ou non aux vents dominants des alumineries de la région, dans le but d'identifier des plantes indigènes résistantes aux fluorures et capables de les accumuler ;

- 1.3 Analyser la localisation des fluorures dans les différentes parties des plantes, pour l'ensemble des végétaux de cette étude (serre et milieu industriel) ;
- 1.4 Étudier en hydroponie la capacité d'acclimatation et la tolérance aux fluorures de certaines plantes terrestres, en présence de quantité croissante de fluorures afin de déterminer la concentration létale pour obtenir 50 % de la mortalité (CL50).

Deuxièmement, dans la détermination de la capacité des sols à adsorber les fluorures, les objectifs sont :

- 2.1 Identifier le potentiel d'adsorption (« breakthrough ») de différents sols pour complexer les ions fluorures par un ajout successif de fluorures ;
- 2.2 Appliquer un modèle théorique de l'adsorption des fluorures pour obtenir des isothermes d'adsorption ;
- 2.3 Déterminer l'influence de la désorption en relation avec l'adsorption.

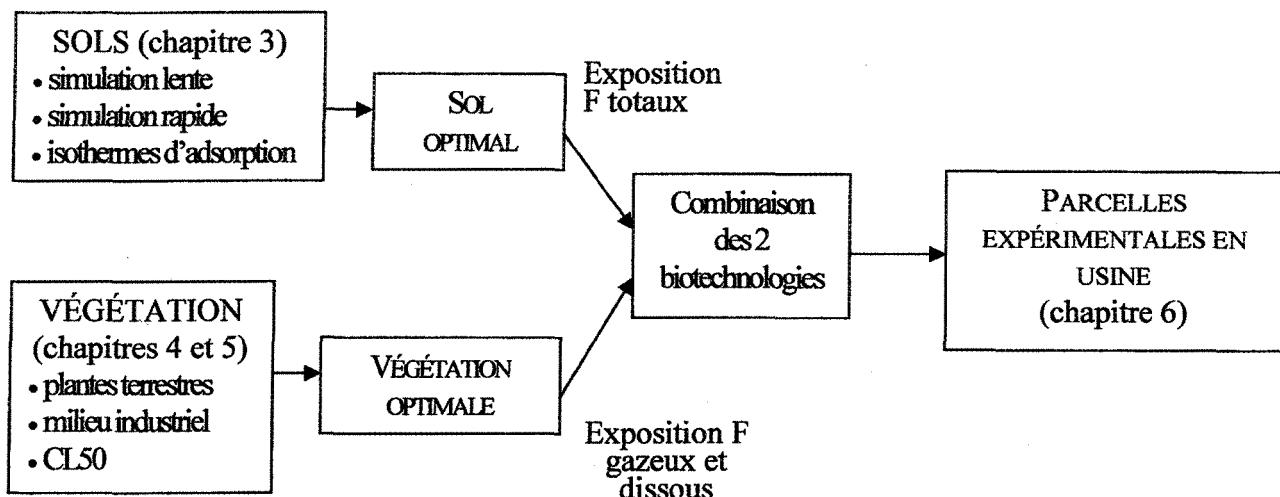
En dernier lieu, combinant à la fois la capacité des végétaux et du sol dans la mobilisation des fluorures, les objectifs sont :

- 3.1 Évaluer la prise en charge des fluorures par des parcelles de matrices sols-plantes variables selon différents niveaux d'exposition et de voie d'entrée des fluorures ;
- 3.2 Évaluer l'impact de l'irrigation de parcelles via le bassin de rétention des eaux de lessivage d'une aluminerie sur la diminution éventuelle de la charge en F en sortie de bassin ;
- 3.3 Maîtriser les intrants de fluorures (dépôts humides, lessivage) par l'implantation de pluviomètres.

L'ensemble de ces objectifs va permettre de confirmer ou d'infirmer les hypothèses de travail suivantes :

1. Les végétaux ont la capacité d'absorber les fluorures et cette absorption est dépendante de l'exposition aux fluorures et de la forme sous laquelle il se retrouve ;
2. Les végétaux n'ont pas le même seuil de sensibilité aux fluorures ;
3. Le sol a la capacité d'adsorber et d'immobiliser les fluorures.

La figure 1.1 illustre la structure de l'étude, permettant de répondre à nos objectifs énoncés précédemment. De plus, cette figure met en lumière le fil directeur qui unit chacun des chapitres et d'en saisir leur fondement.



**FIGURE 1.1** Structure de l'étude sur la rétention des fluorures par biotraitement.

## **CHAPITRE II**

### **ÉTUDES PRÉLIMINAIRES**

#### **CAPACITÉ DE RÉTENTION DES FLUORURES PAR LE SOL**

## 2.1 MISE EN CONTEXTE

Plusieurs études ont mis en évidence la capacité du sol à adsorber les fluorures. Selon MacIntire *et al.* (1955) et Gilpin et Johnson (1980), les fluorures sont peu mobiles dans le sol. La mobilité des fluorures est fortement influencée par les ions en solution dans le sol (Barrow et Shaw, 1982 ; Flühler *et al.*, 1982 ; Rai *et al.*, 2007). Il convient donc d'évaluer la capacité de rétention pour les fluorures et d'établir ses courbes d'isothermes d'adsorption afin de mieux comprendre l'effet d'un sol en particulier. Les isothermes d'adsorption se font en utilisant les équations de Langmuir ou de Freundlich car elles sont dépendantes des concentrations en fluorures et autres ions, de même que du pH (Peek et Volk, 1985). L'objectif est de dégager un sol optimal pour la rétention des fluorures qui serait applicable en usine.

## 2.2 MÉTHODOLOGIE

La détermination de la capacité de rétention des fluorures par les sols s'est faite au moyen d'une simulation lente et d'une simulation rapide (sections 2.2.1 et 2.2.2), tel que décrit par Murray (1984). Quant à la réalisation de courbes d'isothermes d'adsorption (section 2.2.3), la méthode est adaptée à la fois de Flühler *et al.* (1982) et de Gibson *et al.* (1992).

### 2.2.1 Capacité de rétention des sols – simulation lente

Cette expérience fait référence à l'objectif 2.1. Sachant que les différents ions de même que les métaux caractérisant le sol influencent la capacité de rétention des fluorures pour un sol donné, quatre sols sont sélectionnés pour identifier leur potentiel d'adsorption pour complexer les ions fluorures : 1- du terreau à pelouse, 2- du terreau à jardin, 3- du sable argileux, 4- du terreau noir avec de la chaux. Ces sols utilisés commercialement proviennent de l'entreprise Gazon Savard, dans le rang St-Paul, à Chicoutimi. La caractérisation des minéraux de ces sols est faite par le laboratoire de chimie organique et inorganique, du Ministère des ressources naturelles et de la faune, (tableau 2.1).

**TABLEAU 2.1** Caractérisation des différents terreaux (g·kg<sup>-1</sup>).

SOLS	pH	Nk <sup>6</sup>	P	K	Ca	Mg
Terreau à jardin	6,1	7,5	2,7	6,6	24,2	3,9
Terreau à pelouse	5,7	9,2	3,2	2,1	23,1	3,0
Terreau noir	5,1	12	0,9	1,9	11,8	2,0
Terreau noir et chaux	7,4	2,8	0,5	1,1	107,0	74,2
Sable argileux	8,7	0,1	0,7	1,7	17,9	2,9

Des cylindres gradués en polypropylène de 250 mL (4 cm de diamètre, 28 cm de hauteur) sont préalablement percés à leur base (5 trous de 5 mm de diamètre) pour permettre l’écoulement de l’eau. Des cercles de voilage et de toile moustiquaire sont taillés et déposés dans le fond de chacun des cylindres pour éviter que le sol ne soit entraîné à travers les trous lors des arrosages. Tous les cylindres sont déposés sur un plat de pétri pour recueillir éventuellement le surplus d’eau occasionné par les arrosages successifs. Ensuite, les différents types de substrat sont répartis dans les cylindres jusqu’à l’atteinte d’une épaisseur de sol d’environ 30 cm. Le poids est pris en compte afin qu’il soit uniforme entre les traitements mais pas nécessairement entre les types de substrat utilisés. Pour éviter toute perte d’humidité du sol par évaporation, une pellicule de paraffine est placée au sommet de tous les cylindres.

De l’eau fluorée (10 mg·L<sup>-1</sup> de NaF)<sup>7</sup> est ajoutée à chaque jour dans les cylindres identifiés pour un volume équivalent à 2 mm (pluviométrie moyenne au Québec), 7 et 10 mm (fortes pluies estivales), jusqu’à ce que le sol soit saturé en fluorures (quantité de fluor à l’entrée égale à la quantité mesurée à la sortie). Pour obtenir un échantillon d’eau de chaque système, 20 mL d’eau est ajoutée dans les cylindres et le liquide est récupéré au minimum 2 heures plus tard. Il est ensuite mis dans des bouteilles HDPE de 60 mL jusqu’à l’analyse de la concentration en F<sup>-</sup>.

<sup>6</sup> Nk = azote de KJELDAHL (azote organique + azote ammoniacal)

<sup>7</sup> NaF : fluorure de sodium, Fisher scientific, CAS n°S299 100

La concentration de l'eau fluorée est augmentée à trois reprises afin d'obtenir une saturation plus rapide des substrats choisis. Après 52 jours, la concentration initiale de l'eau fluorée est doublée à  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  F puis à  $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  F, 33 jours plus tard. Une dernière fois, c'est-à-dire 67 jours plus tard, la concentration de l'eau fluorée est augmentée à  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  F et maintenue à cette concentration jusqu'à la fin de l'expérience. Cette expérience s'est déroulée sur un total de 229 jours. Le dispositif expérimental suit un plan factoriel à deux facteurs : types de sol (5 niveaux) et quantité d'eau fluorée ajoutée (3 niveaux). Ceci donne un dispositif avec un total de 15 combinaisons de traitement, sans répétition. La figure 2.1 présente la disposition des cylindres pour la durée de cette expérience.



**FIGURE 2.1** Disposition des cylindres de sol.

### 2.2.2 Capacité de rétention des sols – simulation rapide

Pour cette partie expérimentale, l'intérêt est non seulement d'identifier le ou les sols retenant les fluorures mais aussi de faire une simulation à l'échelle de quelques années, par l'ajout d'un plus grand volume d'eau (60 mm comparé à 2 mm, 7 mm ou 10 mm) et d'une concentration élevée de fluorures ( $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  F comparé à  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  F). Encore une fois, cette partie expérimentale permettra de répondre à l'objectif 2.1. Pour y parvenir, trois sols distincts sont choisis, en conservant le sol ayant eu la meilleure rétention des fluorures au

cours de l'expérience 2.2.1 et en utilisant deux sols commerciaux, réputés efficaces pour la rétention de l'eau : 1- terreau à jardin, 2- SOPRAFLOR L et 3- SOPRAFLOR X (2 et 3 provenant de la compagnie SOPREMA, Drummondville, QC, Canada). Au tableau 2.2 se retrouve la caractérisation de ces sols, réalisée par le ministère des ressources naturelles et de la faune.

**TABLEAU 2.2** Caractérisation des différents terreaux ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ).

SOLS	pH	Nk <sup>8</sup>	P	K	Ca	Mg
Terreau à jardin	6,38	5,6	269	323	7228	580
SOPRAFLOR L	6,3	7,1	158	1147	7423	1685
SOPRAFLOR X	7,45	1,9	102	647	3591	531

\*  $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

Des cylindres gradués en polypropylène de 1 L (6,3 cm de diamètre, 41,5 cm de hauteur) sont percés à leur base pour permettre l'écoulement de l'eau. Un papier filtre est inséré à l'intérieur puis les différents types de sol sont répartis dans les cylindres correspondant jusqu'à une hauteur d'environ 30 à 35 cm. Ces cylindres sont ensuite fixés à l'aide d'un support universel et déposé sur un récipient pour recueillir le lixiviat. Les montages sont installés dans un cabinet de croissance pour la durée complète de l'expérience (39 jours). La température dans le cabinet est maintenue autour de 23 °C. La figure 2.2 permet de visualiser le montage expérimental décrit précédemment.

Chaque jour, une pluviométrie simulée de 60 mm est ajoutée à chaque cylindre. L'eau fluorée ( $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  F) est versée préalablement dans une bouteille d'eau dont la base est retirée et où une mèche est introduite à travers le bouchon. La bouteille est fixée à l'envers au-dessus du cylindre, pour permettre un écoulement lent et graduel de l'eau fluorée afin de retomber à la surface du sol. La durée de l'écoulement est d'environ 45 minutes. Chaque jour, le lixiviat est récupéré et versé dans une bouteille échantillon (HDPE). Au laboratoire, des mesures de pH et de fluorures dissous sont effectuées.

<sup>8</sup> Nk = azote de KJELDAHL (azote organique + azote ammoniacal)



**FIGURE 2.2** Disposition des cylindres à l'intérieur d'un cabinet de croissance.

### 2.2.3 Isothermes d'adsorption

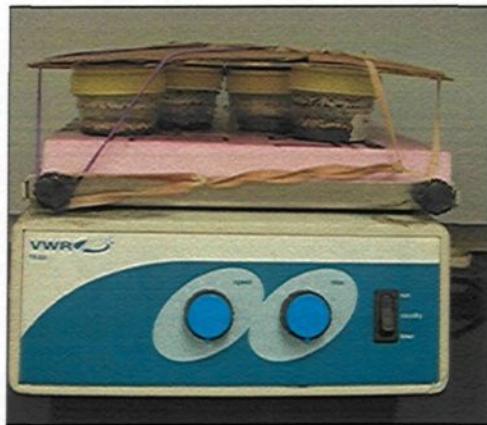
L'adsorption des fluorures par les sols est influencée par différents paramètres dont la charge en fluorures avec lesquels ils sont en contact. À cet effet, en liquéfiant le sol dans diverses solutions fluorées, la mesure du lixiviat permet de quantifier rapidement la charge fixée par le sol. Ensuite, une courbe d'isotherme de Langmuir ou de Freundlich est appliquée afin de déterminer le seuil d'accumulation des fluorures pour lequel le sol a atteint sa capacité maximale de rétention, à l'intérieur d'une période de 24 heures. Compte tenu que les fluorures ne sont pas entièrement immobilisés dans le sol, il demeure aussi intéressant de quantifier la désorption associée, relative à chacun des sols. Cette expérience devrait permettre d'appliquer un modèle théorique de l'adsorption des fluorures et de déterminer l'influence de la désorption en relation avec l'adsorption (objectifs 2.2 et 2.3).

Pour cette partie expérimentale, les mêmes sols que ceux utilisés pour la détermination du seuil de rétention en simulation rapide (2.2.2) sont utilisés : 1- terreau à jardin, 2- SOPRAFLOR L et 3- SOPRAFLOR X. Afin d'établir une courbe d'isotherme, plusieurs concentrations d'eau fluorée (NaF) sont utilisées successivement pour couvrir les

différentes phases de la courbe, allant de 0 à  $4\ 260\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{F}$ . Pour chaque concentration utilisée, trois répétitions par type de sol sont réalisées.

### Adsorption

Pour chaque sol, 10 g sont pesés puis versés dans des récipients de 100 mL avec couvercle. 50 mL d'eau fluorée sont ajoutés dans chacun des récipients puis ceux-ci sont fermés hermétiquement et installés sur une plaque agitatrice pour une période de 24 heures (figure 2.3). Ensuite, les échantillons sont filtrés sous vide (filtre Whatman n° 1, porosité 11  $\mu\text{m}$ ) et le lixiviat est récupéré. Le volume du liquide recueilli est mesuré et le dosage des fluorures est réalisé à partir d'une électrode sélective aux fluorures. De cette façon, les fluorures retenus dans le sol sont obtenus en soustrayant la concentration du lixiviat de la concentration de la solution fluorée initiale.



**FIGURE 2.3** Montage des échantillons de sols sur la plaque agitatrice.

### Désorption

Le sol est conservé à la suite de la lixiviation pour trois concentrations utilisées précédemment ( $41\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{F}$ ,  $1\ 850\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{F}$  et  $3\ 220\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{F}$ ). Le but est de préciser l'immobilité des fluorures dans le sol (fluorures lixiviables). Basé sur les travaux de Flühler (1982), de l'eau ultra pure est ajoutée à ces mêmes échantillons de sol, en remplacement de la solution fluorée. Les échantillons sont une fois de plus agités 24 heures puis filtrés pour en analyser le nouveau lixiviat. Pour cette expérimentation, le substrat est récupéré et remis

dans des contenants échantillons avec ajout d'eau ultra-pure, jusqu'à ce que le lixiviat ne révèle plus de libération de fluorures provenant du sol.

#### **2.2.4 Méthodes d'analyses des fluorures**

Voici les protocoles d'analyses utilisés pour quantifier les fluorures dissous dans le lixiviat et le sol.

##### **2.2.4.1 Détermination des fluorures dissous par l'électrode spécifique au fluor dans l'eau.**

Un volume de 50 mL de l'échantillon est versé dans un bécher de plastique. Ensuite, 5 mL de tampon TISAB est ajouté. Celui-ci permet d'ajuster le pH à 5,5, tout en empêchant et en défaisant les complexes entre les ions  $F^-$  et les cations en solution. L'échantillon est placé sur une plaque magnétique et est agité tout au long de la prise de mesure afin de s'assurer d'avoir une répartition égale des fluorures dans la solution. Le pH et la concentration, en ions  $F^-$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) obtenue avec une électrode spécifique sont mesurés.

##### **2.2.4.2 Détermination des fluorures totaux et dissous dans le sol.**

Les fluorures totaux sont l'ensemble des fluorures fixés et non fixés dans le sol alors que les fluorures dissous sont la fraction pouvant être assimilée par la végétation. À partir de ces données, la capacité du sol à retenir les fluorures peut être déduite en soustrayant les fluorures dissous des fluorures totaux.

Les échantillons de sol sont envoyés pour mesure dans un laboratoire certifié, Bio Lab (Jonquière, Canada). Le protocole d'analyse se retrouve dans la publication du CEAEQ, soit MA 303-1.1, à l'adresse internet suivante :

[www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/chimie\\_inorg.htm#fluorures](http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/chimie_inorg.htm#fluorures) .

## 2.3 RÉSULTATS

### 2.3.1 Capacité de rétention des sols – simulation lente

Les fluorures contenus dans le lixiviat sont mesurés tous les 2 à 4 jours. Des cylindres sont retirés de l'expérience à des moments distincts selon le type de sol ou le volume ajouté de fluor (2, 7 ou 10 mm). Le critère déterminant pour le retrait de ces cylindres expérimentaux est le moment où les fluorures mesurés à la sortie sont équivalents de ceux à l'entrée. Les résultats sont présentés au tableau 2.3.

**TABLEAU 2.3** Capacité de rétention des fluorures (%) de 4 sols distincts sur une période variable (jours).

<b>SOLS</b>	<b>mm</b>	<b>Jours</b>	<b>RÉTENTION DES FLUORURES (%)</b>	
			<i>Ponctuelle</i>	<i>Totale</i>
Terreau à pelouse	2	232	90,6	96,5
	7	212	-8,4	69,4
	10	183	-12,4	64,4
Terreau à jardin	2	232	97,8	97,4
	7	232	10,5	89,6
	10	232	10,3	79
Sable argileux	2	28	-57,3	42
	7	21	-28,2	59,4
	10	21	-41,2	58,4
Terreau noir et chaux	2	232	87,3	94,2
	7	232	-27,6	76,9
	10	232	-17,1	65,2

Légende Ponctuelle : rétention au dernier jour de l'expérience

Totale : rétention pour la durée de l'expérience.

Tous les sols montrent une rétention totale des fluorures positive (tableau 2.3). Toutefois, pour le sol argileux, il est important de considérer que les résultats sont présentés aux jours 21 et 28 alors que pour les autres terreaux, ceux-ci correspondent à 183 jours et plus. Considérant la rétention ponctuelle des fluorures, même après 232 jours, le terreau à

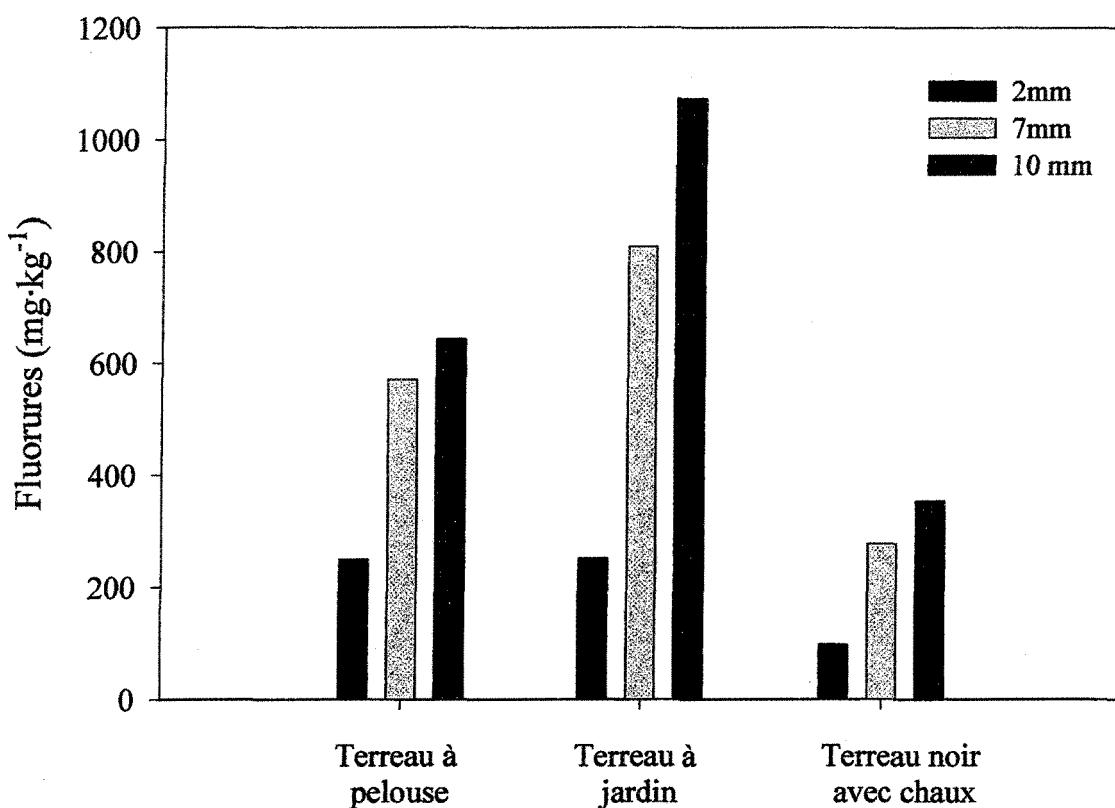
jardin possède encore la capacité d'adsorber les fluorures pour toutes les pluviométries simulées bien que ce ne soit que d'environ 10 % pour les pluviométries 7 et 10 mm. En comparant chacun des sols entre eux pour ce qui est de leur capacité de rétention des fluorures, le plus performant demeure le terreau à jardin. Ensuite, se retrouve le terreau à pelouse et le terreau noir avec chaux, tenant compte que pour ce dernier, le délai pour obtenir une valeur ponctuelle négative est de 232 jours alors qu'il est de 183 et 212 jours pour le terreau à pelouse. Le sable argileux se retrouve à la fin de ce classement, celui-ci n'ayant pas démontré de capacité de rétention des fluorures, que ce soit à 2 mm, 7 mm et 10 mm bien que la rétention totale apparaisse positive. Toutefois, la rétention totale du sable argileux aurait été nulle si l'expérience avait été prolongée sur plus de 200 jours. De façon générale, le pourcentage de rétention du sol diminue lorsque la pluviométrie simulée est plus grande.

À la figure 2.4, la charge en fluorures totaux est illustrée. Les fluorures totaux sont mesurés dans le terreau à jardin, le terreau à pelouse et le terreau noir avec chaux, en fonction des trois pluviométries simulées. Cette fois-ci, le sable argileux n'est pas représenté puisqu'une charge négative en fluorures est obtenue. Cela s'explique par la lixiviation des fluorures présents initialement dans le sable en plus de ceux ajoutés lors de la simulation.

La quantité des fluorures totaux est proportionnelle au volume d'eau fluorée ajouté, pour chacun des types de sol. À la figure 2.4, le terreau à jardin est le sol qui accumule le plus de fluorures, particulièrement pour les simulations à 7 et 10 mm.

Différentes analyses statistiques ont été exécutées à l'aide de la procédure GLM du logiciel SAS, version 8.1 (SAS Institute, Cary, NC). Pour la comparaison des moyennes, le test de Tukey est utilisé. À part le sable argileux, les sols se comportent tous de façon similaire. Ce résultat s'explique simplement parce que le sable argileux est le seul à ne pas retenir les fluorures (2 mm :  $P = 0,0015$  ; 7 mm :  $P < 0,0001$  et 10 mm :  $P = 0,0008$ ). Les valeurs statistiques indiquent que le traitement n'a pas d'effet pour l'accumulation des fluorures par le sable argileux ( $P = 0,9488$ ), en regardant les sols séparément pour chacun

des traitements 2 mm, 7 mm et 10 mm. Ceci confirme une seconde fois l'incapacité de ce sol à adsorber les fluorures. Pour tous les autres terreaux, il est obtenu une différence d'accumulation des fluorures entre la simulation de 2 mm, comparativement à 7 mm et 10 mm. La différence de la charge de fluorures ajoutés pour simuler une précipitation de 2 mm comparée à 7 mm, tout comme entre 2 mm et 10 mm explique déjà ce résultat statistique. De plus, il est important de tenir compte du fait que tous ces terreaux retenaient encore les fluorures à 2 mm, de 87 à 98 % selon le cas.



**FIGURE 2.4** Fluorures totaux ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) pour trois sols distincts, recevant une quantité d'eau fluorée journalière de 2 mm, 7 mm ou 10 mm, après 232 jours de traitement ( $n = 1$ ).

Chacun des terreaux utilisés sont conservés à la fin de l'expérience pour ensuite analyser la charge en fluorures disponibles et totaux (tableau 2.4). En soustrayant les fluorures disponibles des fluorures totaux, ce résultat indique la charge des fluorures retenus dans le sol et ce, de façon irréversible.

**TABLEAU 2.4** Fluorures disponibles et totaux ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) pour le terreau à pelouse, le terreau à jardin, le sable argileux et le terreau noir et chaux, au début et à la fin de l'expérience.

SOLS	F disponibles				F totaux			
	0 mm	2 mm	7 mm	10 mm	0 mm	2 mm	7 mm	10 mm
Terreau à pelouse	0,8	34	132	153	94	536	959	953
Terreau à jardin	1	27	118	118	90	494	1015	1300
Sable argileux	0,8	2	2	3	194	273	442	363
Terreau noir et chaux	1,7	31	96	110	145	254	406	504

L'analyse des fluorures pour chacun des sols utilisés au tableau 2.4 montre qu'initialement, les quatre sols possèdent une valeur en fluorures disponibles similaires très faible (de  $0,8$  à  $1,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Ce qu'il est important de réaliser, c'est que les fluorures disponibles sont des fluorures lixiviables et de ce fait, qu'ils ne sont pas adsorbés par le sol. Quant aux fluorures totaux, les terreaux peuvent être répartis en deux groupes : 1)- le terreau à pelouse et le terreau à jardin et, 2)- le sable argileux et le terreau noir et chaux, pour leur contenu similaire en début d'expérience. En considérant à la fois la pluviométrie et les fluorures retenus par les différents terreaux, il apparaît que les terreaux à pelouse et à jardin retiennent les fluorures dans un même ordre de grandeur. Le sable argileux et le terreau noir avec chaux sont aussi tous deux similaires quant à leur capacité à retenir les fluorures (charge maximale autour de  $400 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  F). Cependant, la valeur de leur rétention des fluorures est approximativement la moitié de celle des terreaux à pelouse et à jardin (approximativement  $800 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  F et  $1200 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  F).

La rétention des fluorures permet de quantifier la performance des sols à adsorber les fluorures. Elle diffère pour chacun des sols selon la simulation (tableau 2.5).

**TABLEAU 2.5** Rétention (%) des fluorures dans le sol pour le terreau à pelouse, le terreau à jardin, le sable argileux et le terreau noir et chaux, au début et à la fin de l'expérience.

SOLS	RÉTENTION DES FLUORURES (%)			
	0 mm	2 mm	7 mm	10 mm
Terreau à pelouse	99	94	86	84
Terreau à jardin	99	95	88	91
Sable argileux	99	99	99	99
Terreau noir et chaux	99	88	76	78

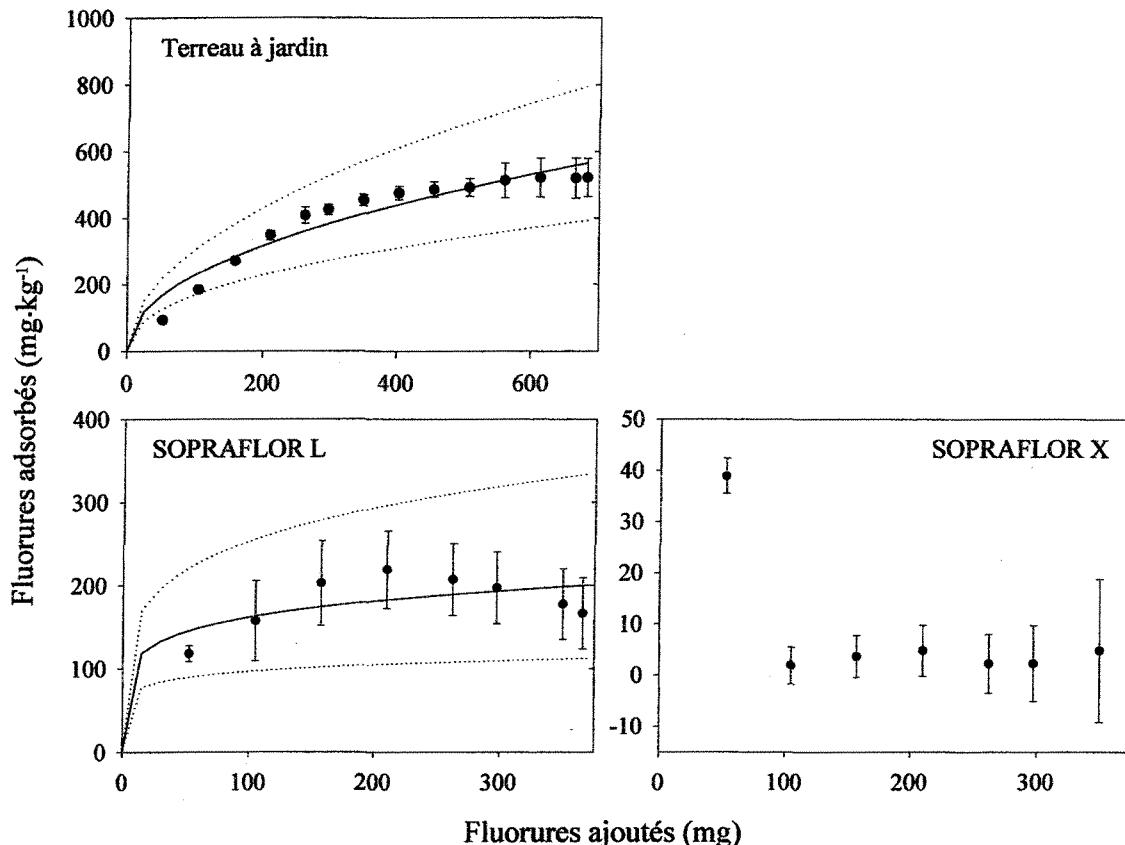
Initialement, le pourcentage de rétention des sols est de 99 % pour tous et il le demeure pour le sable argileux uniquement (tableau 2.5). Cela suggère que les sites de fixation des fluorures dans le sable argileux sont rapidement saturés d'après les résultats de la charge en fluorures totaux présenté au tableau 2.4. Les fluorures sont immédiatement lixiviés lorsqu'il y a ajout de solution fluorée dans la colonne de sol, n'occasionnant aucune augmentation de charge en fluorures totaux. Concernant le terreau à jardin et le terreau à pelouse, le pourcentage de rétention des fluorures pour chacun de ces sols est similaire, quoique supérieur pour le terreau à jardin, particulièrement à 10 mm. Le terreau à jardin semble posséder de meilleures capacités d'adsorption des fluorures, comparativement au terreau à pelouse, à la fois pour sa charge en fluorures totaux de même que de son pourcentage de rétention. En plus, le terreau à jardin possède une charge en fluorures la plus élevée, après avoir appliqué :  $F_{\text{totaux}} - F_{\text{disponible}} - F_0$ .

### 2.3.2 Capacité de rétention des sols – simulation rapide

Selon la composition propre à chaque sol, celui-ci aura une capacité différente à adsorber et à immobiliser les ions fluorures. Par ce fait même, le temps de séjour des fluorures dans le sol pourra influencer sa capacité de rétention. Dans ce cas-ci, trois sols ont été utilisés : du terreau à jardin, du SOPRAFLOR X et du SOPRAFLOR L.

Une solution fluorée de  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  est ajoutée quotidiennement dans chacune des colonnes de sol, ce qui correspond à 52,5 mg de F. Sachant fort bien qu'une telle charge quotidienne demeurerait totalement irréaliste même en milieu industriel, l'intérêt de le faire

était de simuler en quelques semaines une adsorption de fluorures de plusieurs années. Les résultats de cette simulation sont présentés à la figure 2.5. Il est possible d'y associer l'équation d'adsorption de Freundlich :  $y = k \cdot x^{-n}$ , avec un intervalle de confiance de 95 %, uniquement pour le terreau à jardin et le SOPRAFLOR L



**FIGURE 2.5** Fluorures adsorbés ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) pour le terreau à jardin, le SOPRAFLOR X et le SOPRAFLOR L, en fonction des fluorures ajoutés (mg) pour la simulation rapide,  $\alpha = 0,05$  ( $n = 3$ ). La ligne pleine correspond à l'équation d'adsorption de Freundlich ( $y = k \cdot x^{-n}$ ), avec un intervalle de confiance de 95 %, uniquement pour le terreau à jardin et le SOPRAFLOR L

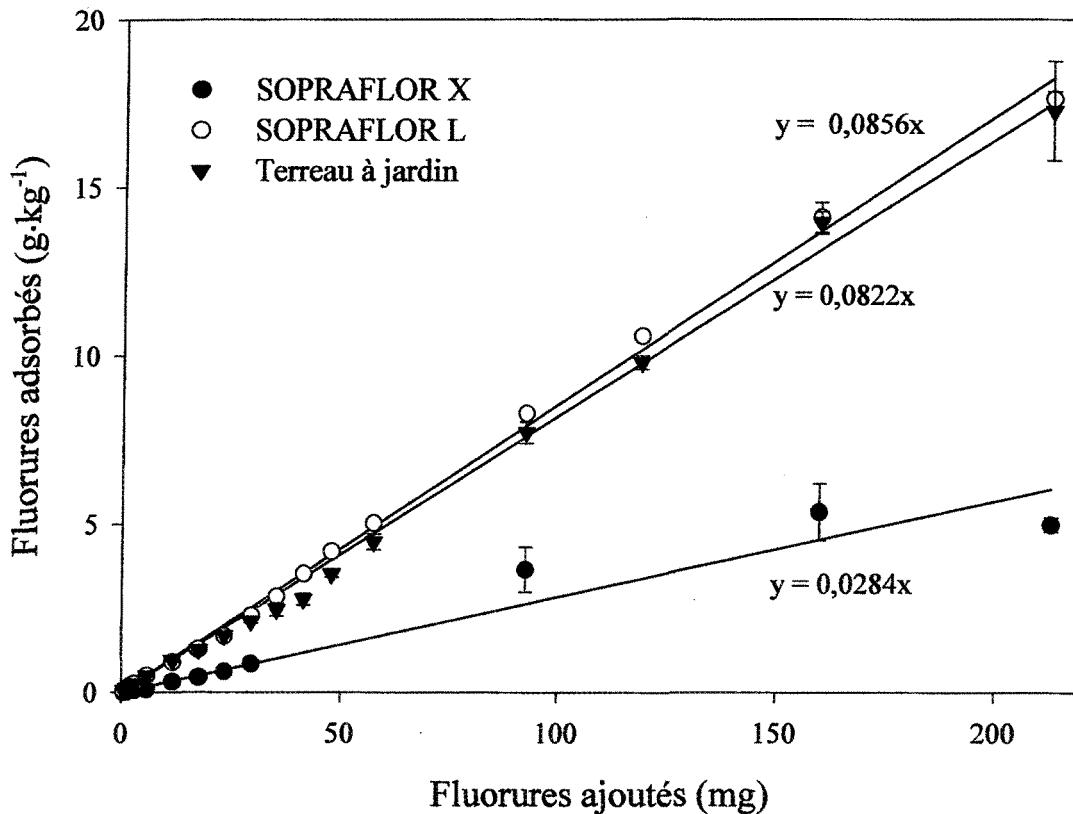
À la figure 2.5, le terreau à jardin est un sol qui possède une plus grande capacité à retenir les fluorures comparativement aux deux autres sols. Sa capacité de rétention semble se stabiliser autour de  $520 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  F. Pour le SOPRAFLOR X, il n'y pas eu d'adsorption des fluorures puisque tout le fluor ajouté est lixivié. D'ailleurs, il est impossible d'appliquer l'équation de Freundlich. Quant au SOPRAFLOR L, un plateau d'accumulation est

rapidement obtenu de sorte que, malgré l'ajout de fluorures, ce sol n'est plus capable de les fixer. L'excédent de fluorures est alors lixivié. La capacité de rétention de ce sol est atteinte autour de  $220 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  F. Pour ce qui est du tracé de la courbe d'adsorption répondant à l'équation de Freundlich, les constantes pour le terreau à jardin sont de :  $k = 26 \pm 4,4$  et  $n = 0,47 \pm 0,028$  alors qu'elles sont de :  $k = 77 \pm 20$  et  $n = 0,16 \pm 0,048$ , pour le SOPRAFLOR L. Ces deux constantes informent sur l'intensité et la capacité d'adsorption du sol alors que plus précisément, la constante « n » indique le degré de linéarité, c'est-à-dire la pente (Peek et Volk, 1985).

### 2.3.3 Isothermes d'adsorption

L'intérêt de l'isotherme d'adsorption est d'établir une relation entre la charge de fluorures fixés dans le sol et la quantité de fluorures en solution. À la figure 2.6, une régression linéaire est réalisée pour chaque sol :  $y = mx + b$ , dont l'origine passe par 0.

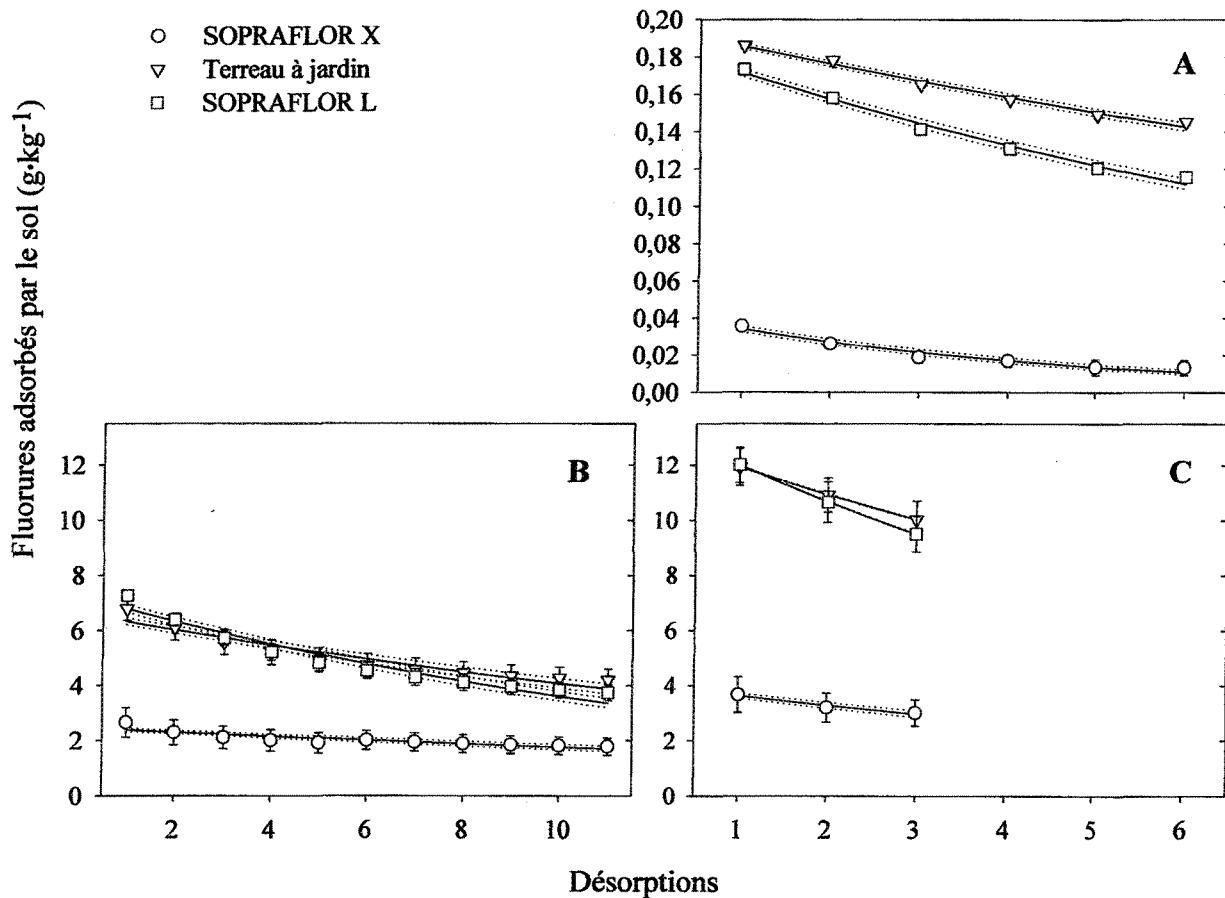
L'adsorption des fluorures pour les trois terreaux de l'étude correspond à une équation linéaire. Et pour chacun, le modèle explique plus de 94 % de la variance (terreau à jardin :  $r^2 = 0,9967$ , SOPRAFLOR X :  $r^2 = 0,9405$  et SOPRAFLOR L :  $r^2 = 0,9976$ ). À la figure 2.6, le terreau à jardin de même que le SOPRAFLOR L montrent sensiblement la même capacité d'adsorption des fluorures avec une pente similaire de  $0,08 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ . Même en situation extrême, à des concentrations allant jusqu'à  $5\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  F, il n'y pas d'atteinte de plateau d'accumulation. Par contre, pour le SOPRAFLOR X, sa pente d'adsorption des fluorures est beaucoup plus faible, soit de  $0,0284 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ .



**FIGURE 2.6** Régression linéaire de l'adsorption des fluorures ( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) pour le terreau à jardin, le SOPRAFLOR X et le SOPRAFLOR L, par leur solubilisation dans différentes solutions fluorées après 24 heures de trempage, ( $n = 3$ ).

Il est important de tenir compte de la désorption afin de caractériser adéquatement le mouvement des fluorures dans le sol, étant donné que l'adsorption est un processus réversible. À la figure 2.7, la désorption des fluorures est présentée pour les sols utilisés précédemment. Ce qui distingue ces figures (A, B, C), c'est la concentration de la solution fluorée utilisée avant le début de la désorption. Elle est de  $41 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  F pour A, de  $1\,850 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  F pour B et de  $3\,220 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  F pour C. Uniquement de l'eau ultra pure est utilisée pour réaliser chaque désorption (section 2.2.3). Les résultats de la désorption sont présentés avec leurs écart-types ( $\alpha = 0,05$ ). De plus, une équation exponentielle décroissante est réalisée :  $y = a \cdot e^{(-b \cdot x)}$ , avec un intervalle de confiance de 95 %, à partir du logiciel GraphPad

Prism, version 4, 2003. Les valeurs correspondantes à chacune des variables sont présentées au tableau 2.6.



**FIGURE 2.7** Désorption des fluorures (g·kg<sup>-1</sup>) pour le SOPRAFLOR X, le terreau à jardin et le SOPRAFLOR L, par l'addition successive d'eau à la suite d'une première addition de solution fluorée : A- 41 mg·L<sup>-1</sup>, B- 1 850 mg·L<sup>-1</sup> et C- 3 220 mg·L<sup>-1</sup>. La ligne pleine correspond à l'équation  $y = a \cdot e^{(b \cdot x)}$ , avec un intervalle de confiance de 95 %.

Au fur et à mesure que le sol est mis en solution avec de l'eau, il libère peu à peu des fluorures. Ces pertes en fluorures sont plus ou moins importantes ; elles sont fonction de la concentration en fluorures de la solution initiale et elles diminuent par l'ajout successif d'eau. À la figure 2.7, le SOPRAFLOR X est le terreau dont le contenu en fluorures se stabilise le plus rapidement. Cela s'explique par le fait qu'il ne possède pas la propriété

de l'adsorber efficacement de sorte que dès la première lixiviation, près de 80 % des fluorures sont lixiviés et c'est d'autant plus marqué lorsque la solution fluorée initiale est pauvre en fluorures dissous. Quant au SOPRAFLOR L et au terreau à jardin, ils semblent avoir une désorption similaire.

**TABLEAU 2.6** Variables de l'équation exponentielle décroissante :  $y = a \cdot e^{(-b \cdot x)}$ , appliquée à la désorption.

SOLUTIONS ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ F)	SOLS	VARIABLES CALCULÉES PAR LE MODÈLE		
		a	b	$r^2$
41,4	SOPRAFLOR X	$0,043 \pm 0,0015$	$0,2324 \pm 0,0129$	0,96
	Terreau à jardin	$0,196 \pm 0,0011$	$0,0529 \pm 0,0016$	0,99
	SOPRAFLOR L	$0,186 \pm 0,0017$	$0,0851 \pm 0,0027$	0,98
1 850	SOPRAFLOR X	$2,474 \pm 0,050$	$0,03404 \pm 0,003272$	0,77
	Terreau à jardin	$6,643 \pm 0,107$	$0,04894 \pm 0,002739$	0,91
	SOPRAFLOR L	$7,286 \pm 0,003$	$0,07030 \pm 0,003093$	0,94
3 220	SOPRAFLOR X	$4,016 \pm 0,065$	$0,1000 \pm 0,0079$	0,96
	Terreau à jardin	$13,020 \pm 0,012$	$0,0873 \pm 0,0005$	1,00
	SOPRAFLOR L	$13,500 \pm 0,120$	$0,1174 \pm 0,0004$	1,00

Pour le terreau à jardin et le SOPRAFLOR L, la valeur de la variable «a» est similaire, pour les solutions fluorées de  $41 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  F,  $1\ 850 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  F et  $3\ 220 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  F, alors qu'elle est très inférieure pour le SOPRAFLOR X. L'équation exponentielle décroissante est un modèle qui explique bien les résultats de désorption obtenus, dont le  $r^2$  est supérieur à 0,77.

La désorption est réalisée initialement à partir de trois solutions fluorées, pour lesquelles des valeurs d'adsorption sont auparavant obtenues. Le tableau 2.7 représente un récapitulatif de ces résultats, pour les trois sols utilisés, avec ou sans la désorption.

**TABLEAU 2.7** Récapitulatif de la charge des fluorures dans le sol ( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) ajouté initialement et à la suite des isothermes et/ou de la désorption, et calcul de l'adsorption des fluorures (%), pour le terreau à jardin, le SOPRAFLOR L et le SOPRAFLOR X, ( $n = 3$ ).

**TERREAU À JARDIN**

Initial	F retenus par adsorption	Adsorption (%)	Initial	F retenus par adsorption et désorption	Adsorption (%)
0,21	0,20	96	0,21	0,15	70
9,25	7,72	84	9,25	4,21	45
16,00	13,95	87	16,00	10,03	63

**SOPRAFLOR L**

Initial	F retenus par adsorption	Adsorption (%)	Initial	F retenus par adsorption et désorption	Adsorption (%)
0,21	0,19	92	0,21	0,12	58
9,25	8,30	90	9,25	3,74	40
16,00	14,11	88	16,00	9,50	59

**SOPRAFLOR X**

Initial	F retenus par adsorption	Adsorption (%)	Initial	F retenus par adsorption et désorption	Adsorption (%)
0,21	0,07	34	0,21	0,01	5
9,25	3,65	39	9,25	1,79	19
16,00	5,37	34	16,00	3,02	19

D'après les résultats d'adsorption au tableau 2.7, le terreau à jardin est le sol qui a le plus faible pourcentage de désorption, soit autour de 30 %, alors qu'il est d'environ 40 % pour le SOPRAFLOR L et de plus de 60 % pour le SOPRAFLOR X. Il est aussi intéressant de remarquer qu'entre la charge de fluorures initiale dans le sol ( $0,21 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  F) et celle de  $16 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  F, le pourcentage de rétention des fluorures n'a pas diminué énormément pour le terreau à jardin et le SOPRAFLOR L, bien que le sol ait été en contact avec près de 75 fois plus de fluorures.

Le tableau 2.8 regroupe les valeurs d'adsorption des fluorures par le terreau à jardin pour la simulation lente et rapide de même que la combinaison de l'adsorption et la désorption lors des isothermes. Les résultats des autres sols n'y sont pas présentés puisque uniquement le terreau à jardin est utilisé dans chacun de ces protocoles expérimentaux.

**TABLEAU 2.8** Cumulatif des résultats d'adsorption maximale des fluorures ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) du terreau à jardin, pour la simulation lente et rapide, l'isotherme d'adsorption et la désorption, ( $n = 3$ ).

TERREAU À JARDIN	ADSORPTION PAR LE SOL ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ F)
Simulation lente (10 mm)	1 073
Simulation rapide (60 mm)	521
Adsorption et désorption (3 220 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ F)	10 025

Pour le terreau à jardin, il est calculé une adsorption maximale de 1 073  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  F au cours de la simulation lente, avec l'ajout de 10 mm d'eau fluorée, sur une période de 232 jours (figure 2.4). D'ailleurs, la comparaison de ce résultat avec les valeurs du tableau 2.5, portant sur l'analyse des fluorures disponibles et des fluorures totaux dans le sol, montre une similitude : le calcul de la charge en fluorures retenus par le sol est de 1 182  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  F (90 % d'adsorption). En revanche, le terreau à jardin exprime une rétention des fluorures uniquement de 521  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  F à la simulation rapide pour laquelle il était ajouté l'équivalent de 60 mm d'eau fluorée, s'échelonnant sur 38 jours (figure 2.9). Pourtant, ce même terreau à jardin révèle une adsorption de 13 950  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  F (figure 2.6). Et tenant compte d'une désorption d'environ 30 %, une adsorption totale de 10 025  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  F est obtenue par le sol.

## 2.4 DISCUSSION

Les sols utilisés au cours de ces diverses expériences ont été en contact avec différentes solutions fluorées, sous des conditions diverses. À part pour le sable argileux, tous ont démontrés des capacités de rétention des fluorures. Ces sols sont caractérisés en fonction de leur teneur en Ca, N, P, K, Mg (tableau 2.1 et 2.2). Mais il est important de noter que les valeurs obtenues lors de la caractérisation des sols pour chacun des tableaux ne peuvent être comparées entre elles. Les méthodes d'analyses qui ont été utilisées pour caractériser les sols sont différentes. Au tableau 2.1, l'analyse des sols est faite à partir d'acide sulfurique. L'utilisation d'acide sulfurique permet de quantifier la réserve en nutriments à long terme, donc pour plus d'une année de croissance de la végétation. Au tableau 2.2, l'analyse Mehlich III permet d'obtenir la réserve en nutriments disponibles pour la croissance des plantes mais à court terme. Il est ainsi normal de constater que la charge en nutriments, pour chacun des sols, est équivalente ou supérieure à l'intérieur du tableau 2.1 comparativement au tableau 2.2. Les sols pourront être comparés entre eux, à l'intérieur d'un même tableau, mais non entre les tableaux 2.1 et 2.2.

La capacité du sable à retenir les fluorures est inférieure aux travaux réalisés par Murray (1983) et MacIntire *et al.* (1955). Cette différence pourrait être attribuable à la nomenclature de notre sol qui se définissait plutôt comme un loam<sup>9</sup> que comme un podzol<sup>10</sup>. Les concentrations en Ca et Mg sont similaires bien que le N et le P soient faibles pour le sable argileux, en comparant la composition du sable argileux comparativement aux terreaux à jardin et à pelouse. Il semblerait donc que ce soit la granulométrie et la distribution de l'argile (morceaux compacts) qui aient influencé la non fixation des fluorures en jouant sur le temps de rétention.

Le terreau à jardin est le sol qui montre le plus grand potentiel d'accumulation des fluorures lors de la simulation lente. Pourtant, l'analyse du terreau à jardin se compare à celle du terreau à pelouse pour ce qui est de son contenu en N, P, K, Mg et Ca (tableau 2.1).

<sup>9</sup> Un loam est composé d'un mélange de sable, d'argile, de silt et de matière organique.

<sup>10</sup> Un podzol est un sol forestier acide, cendreux, délavé, des zones humides et froides.

Ce qui distingue principalement ces sols est le pourcentage de matière organique<sup>11</sup> : 23 % pour le terreau à jardin et seulement 4 % pour le terreau à pelouse. Quant au terreau noir avec chaux, celui-ci est pauvre en N, P et K. Toutefois, ayant beaucoup de calcium et de magnésium, il aurait été attendu une meilleure accumulation du fluor sachant que le calcium et le magnésium contribuent à fixer les fluorures dissous (Murray, 1982; Rai *et al.*, 2007). Ce qui peut expliquer l'écart entre la littérature et ces résultats est que la chaux ajoutée était sous forme de granules de près de 2 mm de diamètre, ce qui réduit la surface de contact par rapport à la quantité présente. Faisant référence au tableau 2.1, le pH du sol est légèrement alcalin pour le terreau noir avec chaux alors qu'il est légèrement acide pour le terreau à jardin et le terreau à pelouse. Tous ces résultats vont dans ce même sens, en considérant que la zone de sorption idéale par le sol du fluor dissous se situe pour un pH entre 5 et 6 (Bégin, 2002 ; Stevens *et al.*, 1998 ; Arnesen, 1997). Toutefois, d'autres auteurs indiquent que cette sorption est favorisée à un pH alcalin et que la disponibilité du fluor dans le sol diminue en même temps que la baisse de pH du sol (Kabata-Pendias and Pendias, 1992).

Les résultats présentés au tableau 2.8 montrent qu'il y a de grandes disparités entre chacune des expériences (simulations lente et rapide, isothermes, désorption) alors qu'il est question du même terreau à jardin. Assurément, la quantité d'eau fluorée ajoutée de même que la concentration en fluorures modifient grandement la capacité d'adsorption du sol (Bégin *et al.*, 2003). Aussi, le temps de contact de l'eau fluorée avec le sol est un facteur limitant lors des simulations lente et rapide puisque l'excédant d'eau s'écoulait rapidement de la colonne de sol après l'ajout d'eau fluorée. Bien que Peek et Volk (1985) considèrent l'adsorption des fluorures rapide et pouvant se faire dans l'intervalle d'une heure à 24 heures, les expériences de simulations lente et rapide (2.2.1 et 2.2.2) ne permettaient pas d'obtenir un temps de contact équivalent entre le sol et les fluorures.

---

<sup>11</sup> D'après les rapports d'analyse exécutés par le laboratoire GeoSol, demandés par l'entreprise Gazon Savard de Chicoutimi.

D'après plusieurs études (MacIntire *et al.*, 1955; Gilpin et Johnson, 1980), les fluorures sont immobiles dans le sol. Les travaux de MacIntire indiquent d'ailleurs que 75,8 à 99,6 % des fluorures ajoutés sont retenus par un sol végétal, sur une période de 4 ans. La faible mobilité des fluorures fait en sorte qu'ils ne sont pas facilement solubles ou échangeables à partir du sol. La composition du sol est très importante pour évaluer sa capacité à retenir les fluorures. Les métaux et minéraux présents dans le sol sont un bon indice s'il sera favorable ou non à adsorber les fluorures. À titre d'exemple, une concentration élevée de sodium et du potassium entraîne une augmentation de la solubilité du fluor s'expliquant par le fait qu'avec ces éléments, le fluor se dissocie facilement du sodium et du potassium, pour se retrouver sous forme d'ions libre  $F^-$  (Treshow, 1971). La stabilité d'un complexe est exprimée par sa constante de dissociation. Tel qu'attendu, la constante de complexation  $\log K$  pour le  $KF$  n'est que de -0,200<sup>12</sup> alors que pour le  $CaF_2$  (fluorite), elle est de 10,50. Néanmoins, il est important de considérer si le complexe est sous forme solide ou aqueuse. Par exemple, bien que la constante de complexation  $\log K$  de l' $AlF_3$  est de 16,70, ce complexe demeure principalement dans l'eau du sol faisant en sorte que lorsqu'il y a lessivage de l'aluminium, le lessivage des fluorures se produit simultanément. Ce principe se répète lorsque les fluorures sont associés avec le fer ou la matière organique du sol. Lorsque ceux-ci sont lessivés, les fluorures sont lixiviés du même coup (Polomski *et al.*, 1982).

Le SOPRAFLOR X n'a pas démontré de capacité de rétention des fluorures en le comparant avec les sols utilisés lors d'une simulation rapide de l'adsorption des fluorures (sections 2.2.2 et 2.3.2). Cela s'explique certainement par le fait qu'il est composé à 70 % d'agrégats minéraux dont la superficie pouvait atteindre près d'un  $cm^2$ . Sa granulométrie élevée a occasionné un temps de résidence des fluorures très court lors de l'ajout de la solution fluorée à l'intérieur des cylindres de sol, le liquide percolant facilement le long de la paroi du cylindre. Par contre, le SOPRAFLOR X a tout de même retenu approximativement 20 % des fluorures, avec les isothermes d'adsorption, alors que le sol est liquéfié dans une solution d'eau fluorée. De cette façon, l'adsorption des fluorures par le SOPRAFLOR X est

<sup>12</sup> Les constantes de dissociations sont obtenues à partir de la base de données THERMDOC.pdf, associé au logiciel MINEQL (version 4.5, copyright 1998, Environmental research software).

favorisée justement par un temps de contact de 24 heures avec ceux-ci. Particulièrement, l'importance du temps de contact est remarquée pour le SOPRAFLOR X, en vue de maximiser l'adsorption des fluorures dissous. Son pH, en plus de sa granulométrie, peut jouer un rôle important dans la limitation d'adsorption des fluorures par le SOPRAFLOR X. En effet, la disponibilité des fluorures dans le sol augmente avec la diminution du pH, principalement aux alentours de 5 à 6 (Bégin, 2002 ; Stevens *et al.*, 1998 ; Arnesen, 1997 ; Kabata-Pendias et Pendias, 1992 ; Peek et Volk, 1985). Dans le cas du SOPRAFLOR X, le pH du sol est de 7,5 comparativement aux deux autres sols pour lesquels le pH se situe entre 6,3 et 6,4.

En ce qui concerne le SOPRAFLOR L, lors de la simulation rapide (2.2.2), il semblait moins performant que le terreau à jardin pour retenir les fluorures. Toutefois, il se compare à ce dernier à partir des isothermes d'adsorption (figure 2.5). Par contre, un écart se creuse de nouveau entre ces deux sols tant et si bien que le terreau à jardin demeure le sol ayant le plus grand potentiel d'adsorption des fluorures (tableau 2.7) lorsque la désorption est prise en compte. La désorption doit absolument être considérée puisqu'elle traduit la capacité d'un sol à libérer en solution les fluorures adsorbés. La composition du SOPRAFLOR L (tableau 2.2) se rapproche tout de même du terreau à jardin bien qu'à l'œil nu, il a une granulométrie un peu plus grossière. Le SOPRAFLOR L est constitué de compost d'écorce, de perlite, de tourbe et de compost végétal tandis que le terreau à jardin est composé à part égale de compost végétal, de terre noire et de sable. Sachant que le SOPRAFLOR L a un pourcentage en matière organique supérieure au terreau à jardin sans compter un contenu en N, P, K, Ca et Mg plus élevé, cela fournit une piste concernant le comportement de ces deux sols face aux fluorures. Précisément, le SOPRAFLOR L possède une charge en phosphore supérieure à 65 % de celle du terreau à jardin, de même que 40 % de plus de matière organique que le terreau à jardin. Comme il est mentionné plus haut, les fluorures sont entraînés lors du lessivage de la matière organique de même que leur mobilité est augmentée par la présence de phosphates. Le terreau à jardin est plus favorable pour adsorber les fluorures uniquement de par sa charge plus faible en phosphore et en matière organique (Polomski *et al.*, 1982).

Par ailleurs, une autre piste peut être envisagée pour expliquer la différence d'accumulation entre le terreau à jardin et le SOPRAFLOR L. En une occasion, la présence de nitrates, chlorures et sulfates a été mesurée dans le lixiviat, résultant d'une isotherme d'adsorption (résultats non montrés). Il y a une différence importante de la concentration en sulfates (terreau à jardin :  $2,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ; SOPRAFLOR L :  $3,6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) alors que les concentrations en nitrate et en chlorure sont similaires pour le terreau à jardin et le SOPRAFLOR L. Comparativement aux fluorures, l'adsorption des sulfates par le sol est considérée comme faible (Zhang *et al.*, 1987). Ils peuvent alors être perdus plus facilement lorsque le sol est mis en solution. De ce fait, l'hypothèse émise est que lorsque le sol est mis en solution, le fluor déplace le  $\text{SO}_4^{2-}$ . Il se lie ensuite au cation qui était auparavant fixé avec le  $\text{SO}_4^{2-}$ . Ce cation peut être le calcium, le magnésium ou même l'aluminium. Comparant la constante de complexation  $\log K$  du  $\text{SO}_4^{2-}$  et du F avec ces trois cations, cette constante est dans tous les cas beaucoup plus élevée pour le fluor ( $\text{MgSO}_4 = 2,250$  comparé à  $\text{MgF}_2 = 8,000$  ;  $\text{CaSO}_4 = 2,309$  comparé à  $\text{CaF}_2 = 10,500$  ;  $\text{AlSO}_4 = 3,020$  comparé à  $\text{AlF}_3 = 16,700$ )<sup>13</sup>. De ce fait, il est plus facile pour le fluor de déplacer le sulfate que l'inverse.

En dépit des résultats, il faut garder en tête qu'ils ne donnent qu'une appréciation de la rétention des fluorures d'un sol par rapport aux autres. Selon Flühler (1982), les fluorures sont plus mobiles lorsqu'ils sont sous forme de  $\text{NaF}$  (dans notre cas précis) comparativement à  $\text{KF}$  ou  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ . Ainsi, la capacité de rétention d'un sol sera diminuée ou augmentée dépendamment de la source de la pollution fluorée.

Annuellement, les précipitations reçues au Québec totalisent 900 mm (d'après les données d'Environnement Canada). Au seuil d'exposition élevée pour l'usine Laterrière, les retombées en fluorures sont d'environ  $35 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  F dans l'eau de pluie. De ce fait, une quantité de 92 mg F ajouté dans les cylindres correspond à des pertes établies sur une année entière. En y intégrant les résultats de la figure 2.5, le terreau à jardin a la capacité de fixer la totalité de ces fluorures sur une période entre 3 à 3,5 ans alors que cette capacité est de

<sup>13</sup> Les constantes de complexation sont obtenues à partir de la base de données THERMDOC.pdf, associé au logiciel MINEQL (version 4.5, copyright 1998, Environmental research software).

moins d'un an pour le SOPRAFLOR L. Si par contre il est considéré une concentration en fluorures similaire au bassin de rétention de l'usine Laterrière ( $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  F), le terreau à jardin aurait alors une efficacité d'adsorption des fluorures s'étendant sur une période de 7 à 8,5 années. Ensuite, il serait souhaitable de retirer une couche de sol (environ 30 cm) et de le remplacer par du terreau non contaminé ou tout simplement de déposer une nouvelle couche de sol sur le dessus de la couche contaminée.

## 2.5 SYNTHÈSE

La proportion des fluorures retenus dans un sol est une indication de l'intensité de la rétention des fluorures mais elle est aussi spécifique des conditions utilisées tel que le patron d'application des fluorures dans le temps et de la quantité d'eau ajoutée (Bégin *et al.*, 2003). À partir de nos conditions et protocoles expérimentaux, c'est le terreau à jardin qui se distingue pour sa capacité de rétention des fluorures. Par ailleurs, il s'avère un excellent choix pour la culture végétale.

## CHAPITRE III

### ÉTUDES PRÉLIMINAIRES

#### CAPACITÉ DE RÉTENTION DES FLUORURES PAR LES VÉGÉTAUX

### **3.1 MISE EN CONTEXTE**

Les conditions environnementales sont déterminantes dans la capacité d'accumulation et la tolérance des végétaux vis-à-vis des fluorures. Sachant tout cela, différentes plantes terrestres sont étudiées afin d'en ressortir les plus performantes en terme d'accumulation, de même que de faire un inventaire en milieu industriel afin de vérifier leur réponse face à une pollution fluorée dans les alternatives de réduction des fluorures. Ce chapitre permettra d'atteindre les objectifs 1.1, 1.2 et 1.4.

### **3.2 MÉTHODOLOGIE**

#### **3.2.1 Milieu industriel**

Une visite à l'usine Arvida a été faite en juin 2006 afin d'identifier sommairement la végétation se trouvant entre des salles de cuves désaffectées (fermées depuis 1990) mais aussi pour mesurer la charge en fluorures contenue dans celles-ci. Cette partie expérimentale permettra de répondre à l'objectif 1.2 de ce projet. À cet effet, un échantillonnage aléatoire du sol et de la végétation est réalisé.

#### **3.2.2 Accumulation des fluorures par des végétaux sélectionnés**

La sensibilité des végétaux face aux fluorures est propre à chaque espèce de même que leur capacité d'accumulation dans le matériel végétal. De ce fait, il est intéressant d'identifier des espèces végétales tolérantes et performantes dans le retrait des fluorures dissous.

Dans ce cas-ci, sept plantes sont sélectionnées. Ce choix est déterminé en fonction de leur disponibilité, de leur facilité de culture, de la reproductibilité de l'expérience ainsi que d'informations découlant d'études précédentes (Stevens *et al.*, 1998 et 1997 ; MacLean et Schneider, 1992 ; Weinstein, 1977).

Le dispositif utilisé représente un plan factoriel aléatoire complet à 2 facteurs : types de plantes (7 niveaux), types de sol ou engrais (2 niveaux). Toutes les plantes ont reçu de l'eau d'arrosage avec de l'engrais lorsque le niveau sol était présent (terreau à jardin, terreau à pelouse). Et le sol utilisé fut uniquement du terreau à jardin pour les montages correspondant dans la situation où le niveau engrais est un facteur étudié (avec ou sans engrais). De plus, 3 répétitions sont réalisées, donnant un dispositif avec un total de 42 combinaisons. Le tableau 3.1 montre visuellement chacun des traitements associés à l'espèce végétale étudiée.

**TABLEAU 3.1** Traitements réalisés pour chaque espèce végétale.

ESPÈCES	SOLS	ENGRAIS
<i>Helianthus annuus</i> (tournesol), <i>Polygonum sp.</i> (bambou), gazon	Terreau à jardin	Avec
	Terreau à jardin	Sans
<i>Avena sativa</i> (avoine), <i>Fagopyrum esculentum</i> (sarrasin), <i>Triticum sativum</i> (blé), <i>Secale cereale</i> (seigle)	Terreau à jardin	Avec
	Terreau à pelouse	Avec

À part le bambou<sup>14</sup>, dont uniquement les rhizomes sont prélevés pour débuter la culture, les autres plantes sont à l'état de semences : tournesol, avoine, blé, sarrasin, gazon et seigle. Après deux semaines, les plantules sont disposées dans des bacs de 15 L contenant 5 L de terreau à jardin ou de terreau à pelouse. Au même moment, d'autres graines correspondant à chaque espèce sont semées séparément afin que la végétation occupe la pleine superficie du récipient. La végétation est arrosée avec de l'eau provenant du bassin de rétention de l'usine Laterrière. Du NaF est ajouté en quantité variable afin d'augmenter la concentration en fluorures de l'eau : elle est passée d'environ 10 mg·L<sup>-1</sup> à près de 50 mg·L<sup>-1</sup>. Aussi, en fonction du montage, de l'engrais est ajouté à l'eau d'arrosage

<sup>14</sup> Le terme bambou n'est qu'une appellation et il n'est pas relié à l'espèce végétale. Il s'agit plus précisément du *Polygonum sp.*, Japanese Knotweed.

$(20-20-20, 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1})^{15}$ . Les temps d'échantillonnage sont de 0, 2, 4, 8, 16, 33 et 53 jours. La figure 4.1 montre la disposition des plantes et leur aspect au jour 33.



**FIGURE 3.1** Disposition des bacs contenant les plantes terrestres à l'intérieur de la serre.

### 3.2.3 Détermination des fluorures dissous dans les végétaux par digestion à l'acide

Le protocole utilisé pour réaliser la digestion à l'acide perchlorique fut adapté des travaux de Patterson *et al.* (2003), de Vijan et Alder (1984) et de Villa (1979). Plusieurs essais en laboratoire, à partir de standard de fluorures, ont permis de fixer différents paramètres (durée, température, concentration de la solution) afin d'obtenir une quantification précise des fluorures dans la végétation (écart-type et recouvrement).

Par suite de l'échantillonnage, les plantes sont nettoyées à l'eau courante puis rincées avec de l'eau distillée afin d'éliminer les fluorures adsorbés par le végétal. Ces plantes sont ensuite séchées dans une étuve à  $65^\circ\text{C}$  pendant un minimum de 48 heures. Les plantes sont réduites en poudre à l'aide d'un broyeur à billes (mixer Retsch mm200, Verder, Allemagne) d'une durée allant de 45 secondes à 2 minutes, pour une fréquence de 30 vibrations par seconde. Un poids massique de poudre de plantes d'environ 0,5 g est déposé dans des bouteilles échantillons. Un volume de 50 mL d'acide perchlorique 0,1 N

<sup>15</sup> 20-20-20 correspond à la fraction de nitrate, phosphate et potassium qui compose cet engrais.

y est versé. Les bouteilles sont soigneusement fermées puis agitées pour s'assurer que l'échantillon se dissolve adéquatement dans l'acide. Tous les échantillons sont déposés dans un bain thermostaté à 75 °C pour une durée de 4 heures. Ensuite, les bouteilles sont retirées du bain et les échantillons sont filtrés en utilisant un papier filtre Whatman n° 40 (porosité 11 µm).

Pour l'analyse à l'électrode sélective, 10 mL d'échantillon est versé dans un bécher avec 10 mL de TISAB. Un agitateur magnétique est inséré. La concentration, en  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , a été obtenue en utilisant une électrode spécifique aux ions  $\text{F}^-$ .

### 3.3 RÉSULTATS

#### 3.3.1 Milieu industriel

Des plantes sont échantillonnées sur le site de l'usine Arvida pour évaluer la charge en fluorures d'espèces végétales exposées ou non aux vents dominants des alumineries de la région (objectif 1.2). Plus précisément, l'échantillonnage est réalisé à l'entre-salle de cuves 20 B et 21 B où les salles de cuve Söderberg ont été fermées depuis 1990.

Une grande diversité végétale est constatée à l'endroit choisi. Il n'était surtout pas attendu d'y retrouver des conifères sachant qu'ils sont particulièrement sensibles aux fluorures atmosphériques (Sinha *et al.*, 2000). Les figures 3.2 et 3.3 montrent un exemple de la végétation retrouvée telle qu'elle est observée le 12 juin 2006.



**FIGURE 3.2** Végétation de l'entre-salle de cuves 21B de l'usine Arvida, à l'été 2006.



**FIGURE 3.3** Végétation de l'entre-salle de cuves 20B de l'usine Arvida, à l'été 2006.

Des analyses du contenu en fluorures sont réalisées sur toutes les parties végétales échantillonnées. Ces analyses sont faites parfois au niveau racinaire, de la tige ou des feuilles, selon ce qu'il était possible de séparer. Ces résultats sont présentés aux tableaux 3.2 et 3.3.

**TABLEAU 3.2** Analyses des fluorures dissous ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  P.S.<sup>16</sup>) dans la végétation de l'entre-salle de cuves 20B et 21B de l'usine Arvida, à l'été 2006.

ESPÈCES VÉGÉTALES	F DISSOUS ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.)		ESPÈCES VÉGÉTALES	F DISSOUS ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.)	
	Partie aérienne	Partie racinaire		Partie aérienne	Partie racinaire
<b>Antennaire</b>	<b>370</b>		<b>Fraisier</b>	103	<b>408</b>
Carex sp <sup>1</sup> .	40	210	Framboisier	130	
Carex sp <sup>2</sup> .	115		<b>Oenothera</b>	<b>575</b>	240
Carex sp <sup>3</sup> .	86	20	Orchidée	35	265
Épervière	167		<b>Pissenlit</b>	166	<b>382</b>
Épilobe	150		<b>Prêle</b>	<b>189</b>	<b>209</b>
Eupatoire	52		Renoncule	4	170
Fougère	150	85	Tussilage	147	

<sup>16</sup> Poids sec

**TABLEAU 3.3** Analyses des fluorures dissous ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  P.S.) dans les arbres de l'entre-salle de cuves 20B et 21B de l'usine Arvida, à l'été 2006.

ARBRES	F DISSOUS ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.)	
	Tiges	Feuilles
Aubépine	130	90
Bouleau		160
<b>Épinette</b>		<b>351</b>
Peuplier baumier	85	136
Peuplier deltoïde hybride	45	130
Peuplier faux tremble	60	100
Saule	80	135
Sorbier	50	150

Globalement, toutes les plantes se trouvant sur le site de l'usine Arvida accumulent des fluorures. Il est important de noter que ces données sont présentées à titre exploratoire puisque pour chaque espèce, un seul échantillon a été utilisé pour doser les fluorures dans le matériel végétal. À partir du tableau 3.2, l'espèce qui se distingue est principalement l'*Oenothera*, avec une concentration de  $240 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  F dans les racines et de  $575 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  F dans la partie aérienne. Cela indique qu'elle a la capacité d'accumuler le fluor autant au contact de l'air que du sol. C'est aussi le cas pour la prêle mais en quantité un peu moindre. Le fraisier et le pissenlit semblent tous deux avoir la capacité d'accumuler une grande quantité de fluorures au niveau racinaire mais bien peu dans la partie aérienne. Quant à l'antennaire, elle obtient un contenu intéressant en fluorures au niveau aérien toutefois, il n'est pas permis de savoir s'il en va de même de son système racinaire. De plus, il ne devrait pas contribuer grandement à l'adsorption des fluorures compte tenu que cette espèce n'a pas un système racinaire très développé. Chez les aux autres plantes, la concentration en fluor dans la partie aérienne se situe majoritairement entre  $100$  à  $200 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  F et est généralement plus élevée au niveau racinaire. D'autre part, d'après le tableau 4.3, il est remarqué que la tige et les aiguilles de l'épinette renferment une quantité élevée de fluorures. Sur le terrain, elle était en parfaite condition, sans signe de décoloration ou nécrose apparente. En majorité, les arbres semblent accumuler plus facilement les fluorures

par les feuilles (stomates) que par la tige. Pour les graminées, carex, rosacées, etc., l'entrée des fluorures ou le site de stockage semblent variables.

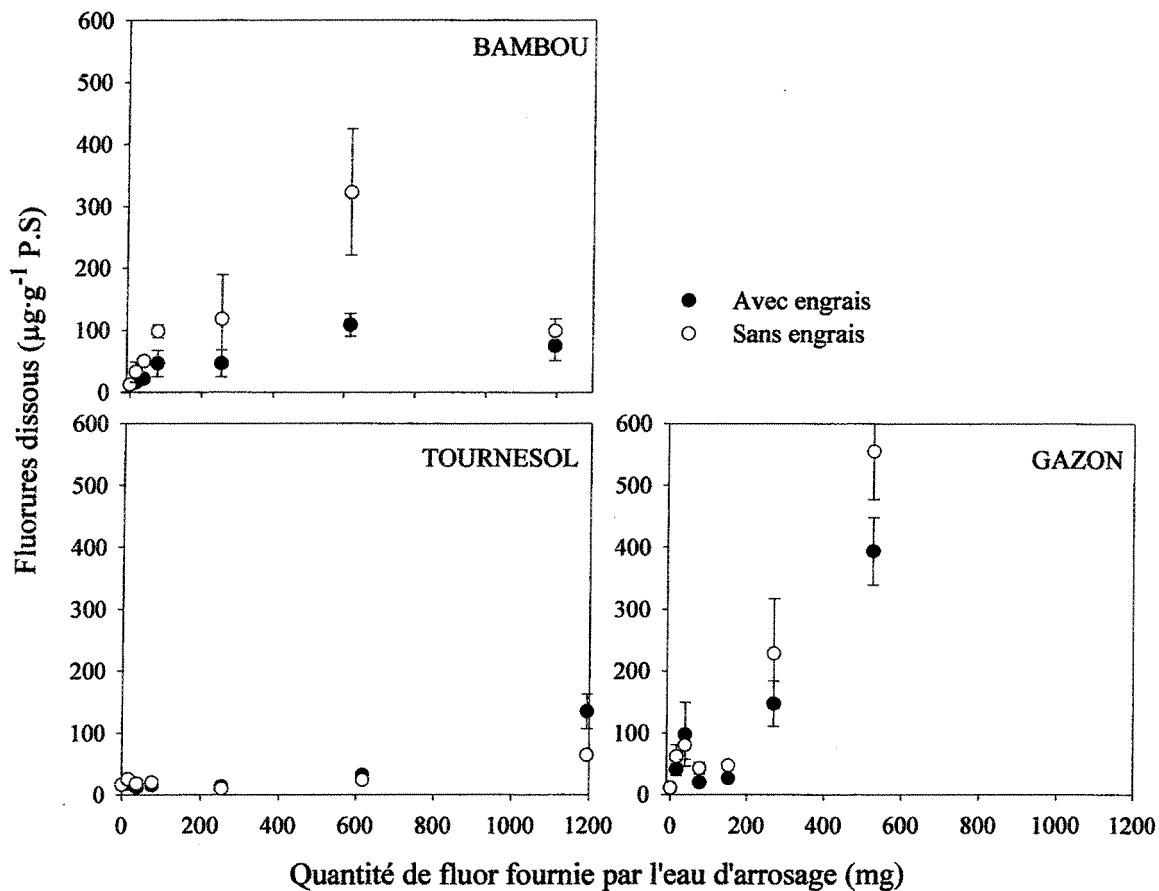
### 3.3.2 Accumulation des fluorures par des végétaux sélectionnés

Cette partie expérimentale devait au départ se dérouler sur 32 jours afin de vérifier le potentiel d'accumulation des fluorures de différentes plantes terrestres. Elle a cependant été prolongée à 53 jours car le contenu en fluorures dans les plantes était encore faible au jour 16. De plus, toutes les plantes semblaient en parfaite condition : elles démontraient une bonne croissance et la plupart avaient même développé des inflorescences. Il ne faut pas s'en étonner puisque plusieurs plantes sont reconnues pour pouvoir accumuler de grandes quantités de fluorures sans être affectées (Murray, 1985). Toutefois, ce système n'a pas été conçu pour maintenir les plantes sur une aussi longue période de sorte que la quantité de sol a été minimisée pour ne pas être un facteur important dans la sorption du fluor. Le système racinaire s'étant considérablement développé, pour le tournesol en particulier, leur besoin en eau était d'autant plus important. Ils ont d'ailleurs subi à quelques reprises des stress hydriques majeurs, jusqu'à en arriver à un dépassement du seuil de flétrissement, occasionnant la mortalité des individus bien que de l'eau ait été ajoutée. Par ailleurs, les tournesols ont subi l'attaque par la mouche blanche et en moindre importance, le sarrasin. Les autres plantes n'ont pas été touchées par ces insectes. Et pour ceux atteints par les insectes, il n'est pas possible d'affirmer qu'ils ont pour autant subi des dommages.

Les racines ne sont pas analysées indépendamment de la tige et des feuilles, dans le cadre de l'analyse de l'accumulation des fluorures par la végétation, du fait que celles-ci n'étaient pas particulièrement développées (hormis pour le tournesol). Les résultats de l'accumulation des fluorures dans la végétation sont présentés aux figures 3.4 et 3.5.

Cette expérimentation vérifie dans un premier temps la tolérance des plantes testées aux fluorures lorsqu'il y a ajout ou non de l'engrais. Dans un deuxième temps, on veut connaître l'effet sur le potentiel d'accumulation de certaines plantes lorsque le sol

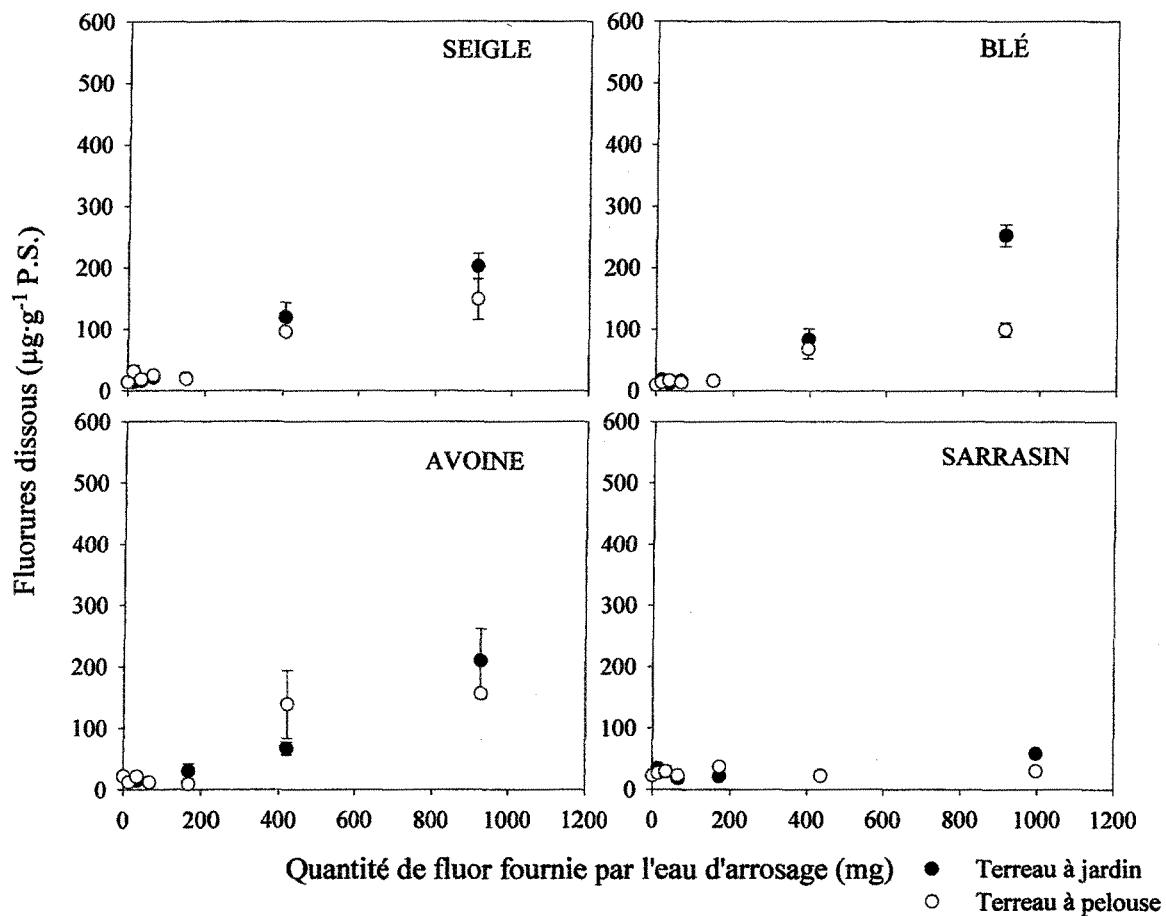
d'exposition se définit comme minéral (terreau à pelouse) ou organique (terreau à jardin). Un sol est considéré organique lorsque son pourcentage de matière organique excède 20 %. Autrement, il est considéré minéral. Selon les figures 3.4 et 3.5, l'espèce végétale s'étant démarquée des autres dans l'accumulation du fluor est le gazon bien qu'il ait été exposé à près de 2 fois moins de fluor dissous comparativement au tournesol et au bambou.



**FIGURE 3.4** Cinétique d'accumulation des fluorures ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  P.S.) dans la partie aérienne du bambou, du tournesol et du gazon, cultivés dans du terreau à jardin, avec ou sans engrais ajouté à l'eau d'arrosage ( $n = 3$ ,  $\alpha = 0,05$ ).

Les plantes terrestres de la figure 3.5 ont accumulé près de  $100$  à  $200$   $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  P.S. de F, sauf pour le sarrasin. La concentration en fluorures dans les tissus du sarrasin est demeurée similaire tout au long de l'expérience. Il apparaît ainsi comme une plante

tolérante et peu accumulatrice. Autrement, un plateau d'accumulation n'est pas atteint, indiquant que les plantes ont le potentiel d'absorber des quantités plus importantes de fluorures puisque celles-ci se situent encore dans la phase d'accumulation (Dumont-Frenette, 2003 ; Munger, 2000).



**FIGURE 3.5** Cinétique d'accumulation des fluorures ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  P.S.) dans la partie aérienne du seigle, du blé, de l'avoine et du sarrasin, cultivés dans du terreau à jardin ou à pelouse et avec de l'engrais ajouté à l'eau d'arrosage ( $n = 3$ ,  $\alpha = 0,05$ ).

Différentes analyses statistiques sont exécutées à l'aide de la procédure GLM du logiciel SAS, version 8.1 (SAS Institute, Cary, NC), et pour la comparaison des moyennes, un test de Tukey est utilisé. Une analyse de la variance est réalisée pour déterminer les différences d'accumulation des fluorures par la végétation à la fois entre les espèces et entre

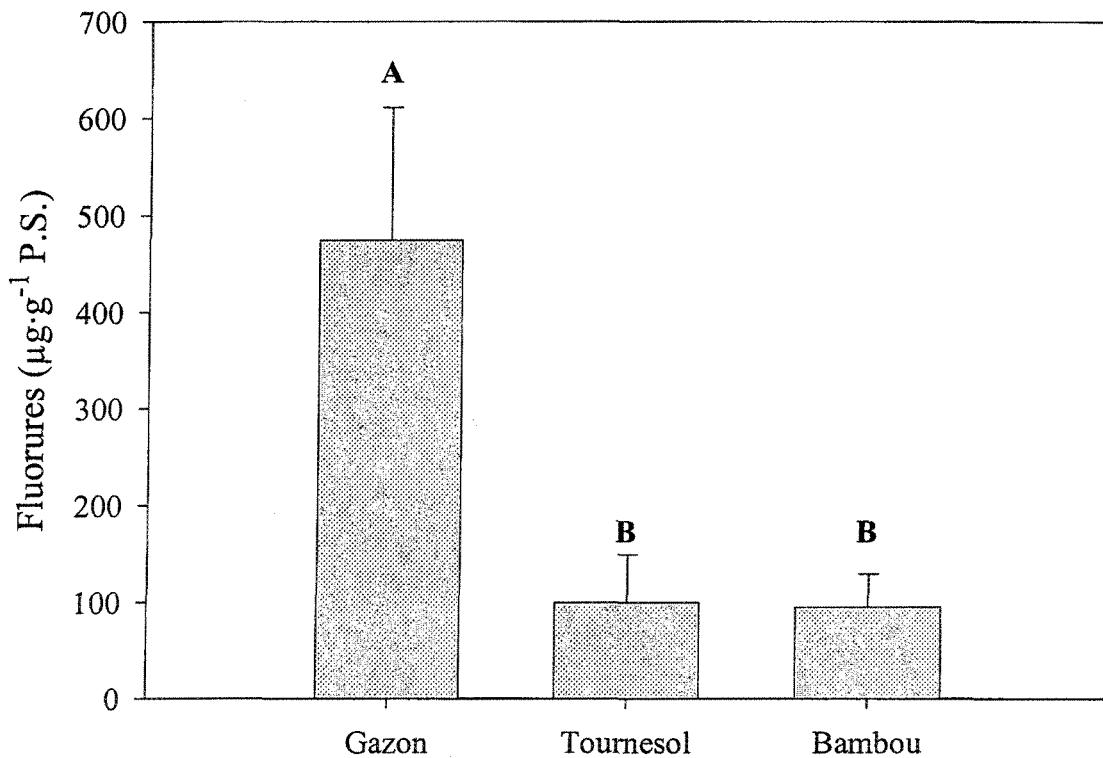
les traitements (tableaux 3.4, 3.5 et 3.6). Pour les deux figures présentées ci-après (figures 3.6, 3.7 et 3.8), des lettres sont utilisées pour indiquer, selon les résultats statistiques, les espèces qui accumulent similairement ou non les fluorures.

**TABLEAU 3.4** Analyse de la variance. Accumulation des fluorures par le gazon, le tournesol et le bambou, ayant pour sol le terreau à jardin, avec ou sans engrais, au jour 53 ( $n = 3$ ,  $\alpha = 0,05$ ).

SOURCE	dl	SC	Valeur F	P > F
Modèle	5	649889	24,96	<0,0001
Espèces (S)	2	596880,1	57,31	<0,0001
Engrais (G)	1	6831,3	1,31	0,2727
S X G	2	41018,8	3,94	0,046

Il n'y a pas de différence statistique d'accumulation des fluorures au jour 53, pour le gazon, le tournesol et le bambou, qu'il y ait eu arrosage avec ou sans engrais ( $P_{Bambou} = 0,4902$  ;  $P_{Gazon} = 0,1639$  et  $P_{Tournesol} = 0,0656$ ). Par contre, il y a effectivement une différence d'accumulation entre les espèces, telle qu'indiquée au tableau 3.4 et représentée à la figure 3.6.

Le gazon se comporte différemment du tournesol et du bambou, accumulant plus de deux fois plus de fluorures qu'eux ( $P < 0,0001$ ). Par ailleurs, dans tous les cas, l'ajout d'engrais ne semble pas interagir sur les capacités d'accumulation en fluorures de la plante de même qu'au niveau de son aspect général. Pourtant, Kabata-Pendias et Pendias (1992) indiquent qu'un apport de nutriments a pour effet d'augmenter la tolérance de la plante aux fluorures. Sur la durée de l'expérience, le terreau à jardin était adéquat pour permettre la croissance de chacune de ces espèces végétales.

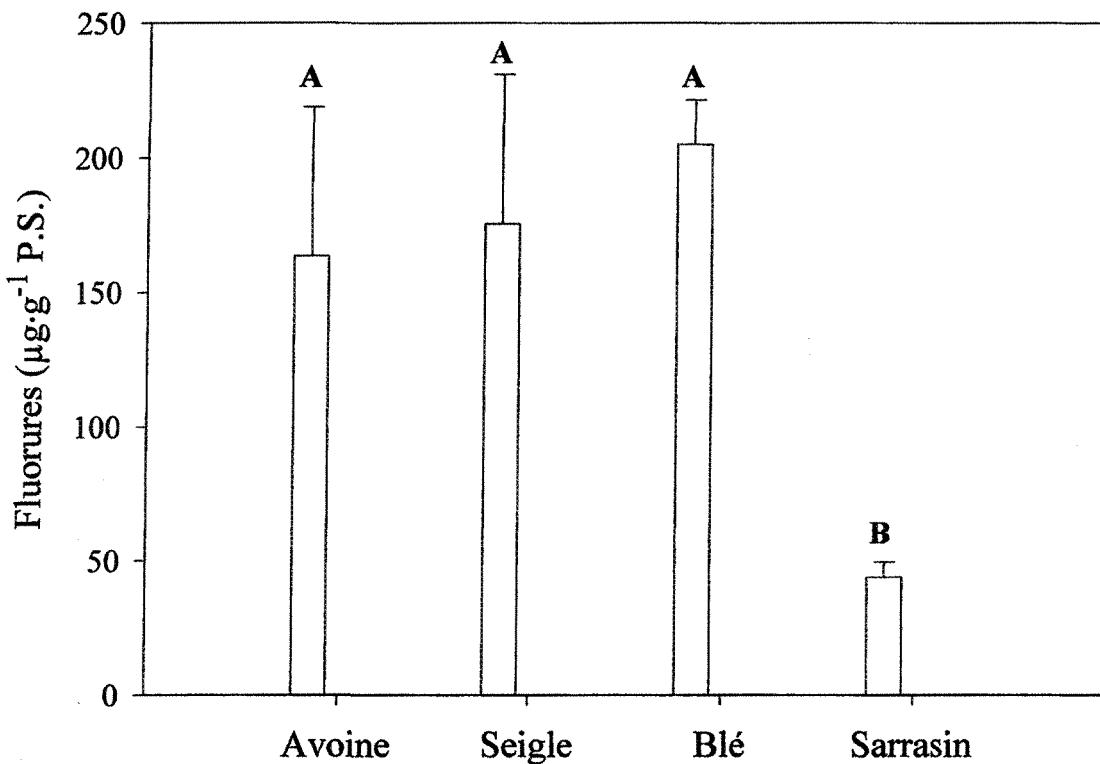


**FIGURE 3.6** Accumulation des fluorures ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  P.S.) pour le gazon, le tournesol et le bambou, ayant pour sol du terreau à jardin et reçu de l'engrais ou non avec l'eau d'arrosage, au jour 53, ( $n = 3$ ,  $\alpha = 0,05$ ).

**TABLEAU 3.5** Analyse de la variance. Accumulation des fluorures par l'avoine, le seigle, le blé et le sarrasin, ayant pour sol du terreau à jardin ou du terreau à pelouse, au jour 53 ( $n = 3$ ,  $\alpha = 0,05$ ).

SOURCE	dl	SC	Valeur F	P > F
Modèle	7	151243	8,22	< 0,0001
Espèces (S)	3	85445,2	10,83	0,0001
Sol (T)	1	37186,6	14,14	0,0011
S X T	3	17220,1	2,18	0,1188

L'analyse de la variance indique que les espèces accumulent différemment les fluorures entre elles. Aussi, l'accumulation des fluorures varie entre les types de sol utilisés.



**FIGURE 3.7** Accumulation des fluorures ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  P.S.) pour l'avoine, le seigle, le blé et le sarrasin, au jour 53 ( $n = 3$ ).

De ces quatre espèces, il n'y a que le sarrasin dont l'accumulation en fluorures diffère : il accumule statistiquement moins de fluorures que les trois autres espèces végétales et cette accumulation varie selon le type de sol utilisé. Le sarrasin est la seule espèce végétale ne faisant pas partie des graminées, contrairement aux trois autres (avoine, seigle et blé).

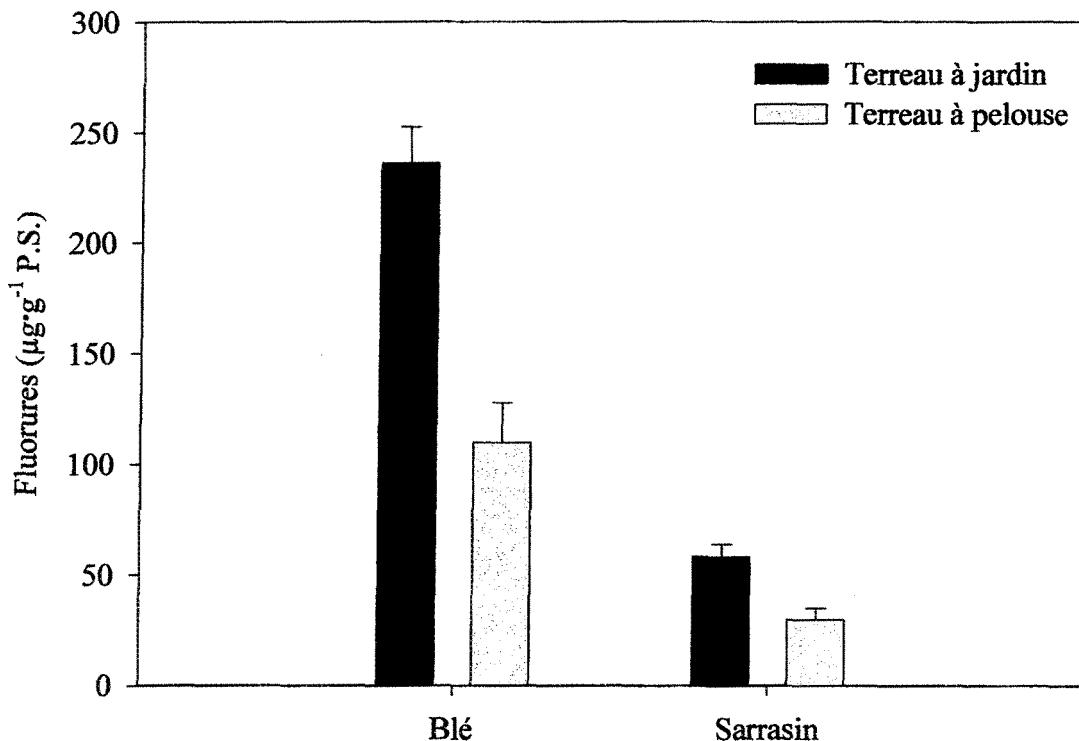
L'effet de l'accumulation des fluorures selon l'utilisation de deux sols est étudié pour l'avoine, le blé, le seigle et le sarrasin. Une seconde analyse de la variance est réalisée d'après les résultats obtenus au tableau 3.5. Cette fois-ci, l'analyse s'effectue uniquement pour distinguer si le terreau utilisé a un effet sur la capacité d'accumulation des fluorures par la végétation désignée (tableau 3.6).

**TABLEAU 3.6** Analyse de la variance. Accumulation des fluorures par l'avoine, le seigle, le blé et le sarrasin, en fonction du terreau à jardin et du terreau à pelouse, au jour 53 (n = 3,  $\alpha = 0,05$ ).

Modèle	dl	SC	Valeur F	P > F
AVOINE	1	5007	0,77	0,4207
BLÉ	1	47062	51,21	0,0004
SARRASIN	1	1219	39,43	0,0033
SEIGLE	1	5683	2,02	0,1978

Statistiquement, il y a un effet significatif du type de sol pour le sarrasin et le blé ( $P_{Sarrasin} = 0,0033$  et  $P_{Blé} = 0,0004$ ). Pour le seigle et l'avoine, il n'y a pas de différence d'accumulation que la plante ait pour sol le terreau à jardin ou le terreau à pelouse ( $P_{Seigle} = 0,1978$  et  $P_{Avoine} = 0,4207$ ). La figure 3.8 montre cette différence d'accumulation pour le blé et le sarrasin, selon le type de terreau utilisé.

Il apparaît que le terreau à jardin favorise l'accumulation des fluorures pour le blé et le sarrasin (figure 3.8). Et tel que discuté plus haut, ce n'est pas le cas pour l'avoine et le seigle. Ce qui est certain, c'est que la quantité de sol utilisé pour le montage expérimental n'était pas adéquate pour la survie à long terme des plantes étudiées. Il est possible qu'un type de sol se soit appauvrit plus rapidement que l'autre de ses minéraux sachant qu'ils n'ont pas la même composition physico-chimique et que le blé et le sarrasin soient plus sensibles à une modification des propriétés du sol.



**FIGURE 3.8** Accumulation des fluorures ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  P.S.) pour le blé et le sarrasin selon l'utilisation de terreau à jardin ou de terreau à pelouse, au jour 53 ( $n = 3$ ).

Les fluorures disponibles et totaux sont analysés pour chacun des bacs de sol contenant la végétation. Ces résultats d'analyse sont présentés au tableau 3.7. Ils permettent d'identifier la fraction des fluorures que la plante peut absorber, c'est-à-dire les fluorures disponibles.

**TABLEAU 3.7** Fluorures disponibles et totaux ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) et fluorures retenus (%) pour le terreau à jardin et le terreau à pelouse, à la fin de l'expérience.

SOLS	n	F DISPONIBLES ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	F TOTAL ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	F RETENUS (%)
Terreau à jardin	30	$43,2 \pm 27,6$	$573,9 \pm 192,6$	$92,2 \pm 4,5$
Terreau à pelouse	12	$16,4 \pm 3,5$	$490,4 \pm 34,2$	$96,6 \pm 0,8$

Au tableau 3.4, il apparaît que les sols utilisés pour permettre la croissance végétale retiennent fortement les fluorures. Statistiquement, le pourcentage des fluorures retenus de même que la charge en fluorures disponibles sont différents entre les deux sols ( $P = 0,0028$ ). Le terreau à pelouse retient un peu plus fortement les fluorures que le terreau à jardin bien que cette rétention demeure du même ordre de grandeur. Quant à la charge en fluorures totaux, celle-ci n'est pas différente entre les terreaux ( $P = 0,1754$ ).

### 3.4 DISCUSSION

L'entre-salle de cuve est un environnement fermé et inhospitalier car lors du fonctionnement des cuves, l'intensité de chaleur et les fluorures gazeux qu'elles dégagent limitent le développement végétal. L'entre-salle de cuve est un espace rectangulaire comprenant 2 murs latéraux (séparant les cuves de gauche et de droite), un mur en béton à l'arrière et un à l'avant donnant accès au corridor central. Cela s'apparente à une cour intérieure. Suite à la fermeture des salles de cuves avoisinantes, pour que la végétation s'y développe, il devait préalablement y avoir des semences latentes dans le sol. Et le remaniement possible du sol suite à l'enlèvement de l'asphalte aura permis d'exposer les graines à l'eau, pour en permettre la germination. Par ailleurs, les fientes d'oiseaux ou des petits mammifères auront certainement contribué à augmenter cette diversité végétale.

Plus de 25 espèces végétales différentes sont rencontrées dans les entre-salles de cuves visitées. Le plus étonnant fut la présence de conifères puisque ceux-ci sont considérés vraiment plus sensibles aux fluorures et ce, principalement lors de la pousse des aiguilles (Vike, 1999 ; IPCS, 1984). Somme toute, l'épinette aura tout de même accumulée une charge importante de fluorures au niveau de ses aiguilles ( $351\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  F), surpassant les végétaux (tableau 3.3). Toutefois, cette valeur doit être considérée d'un point de vue conservateur car il est probable qu'un mauvais nettoyage des aiguilles ait fait en sorte de mesurer tant les fluorures absorbés qu'adsorbés. Il est évident que les végétaux ont la capacité de croître dans un milieu industriel et de tolérer les fluorures de leur environnement immédiat, sans pour autant comparer l'accumulation d'une espèce végétale par rapport à une autre. Bien entendu, toutes les espèces végétales n'ont pas la même

capacité ni le même intérêt à être utilisé au niveau industriel. Par exemple au tableau 3.2, le pissenlit démontre une forte capacité d'absorption des fluorures au niveau racinaire. Mais pour diverses considérations (plante envahissante, allergie, esthétique, longévité), il serait difficile d'y intéresser un industriel. Pour ce faire, la prêle représente une espèce intéressante, tant au point de vue de son potentiel d'accumulation des fluorures, de sa biomasse et de sa facilité de se propager par voie souterraine.

Considérons à présent l'expérience en serre visant à évaluer la capacité de rétention des fluorures à partir de sept espèces végétales distinctes. Un pH de 5,5 favorise l'accumulation du fluor par les plantes, comme mentionné dans la littérature (Ruan *et al.*, 2004). Dans ce cas-ci, le pH du terreau à jardin est entre 6,1 et de 5,7 pour le terreau à pelouse (tableau 2.1). Les sols étudiés sont tous deux dans le domaine optimal d'accumulation des fluorures chez les végétaux.

L'augmentation en fluorures dans le matériel végétal est généralement dépendant de la concentration en fluorures disponibles dans le sol (Baars *et al.*, 1987 ; Cooke *et al.*, 1978). De ce fait, il est vérifié que peu importe le type de terreau utilisé, une même espèce a reçu une quantité similaire de fluorures par le biais de l'eau d'arrosage. En contrepartie, l'utilisation de ces sols a diminué la quantité réelle de fluorures libres dans le sol sachant que les deux types de sol choisis montrent une capacité de sorption du fluor élevée (section 2.3.1 et tableau 3.7). Il est à supposer que les fluorures dissous sont pris préférentiellement par le sol et qu'une faible fraction puisse être absorbée par la plante. D'ailleurs, la charge accumulée par la végétation représente tout au plus 0,5 % en comparant la quantité de fluorures ajoutés au sol durant la totalité de l'expérimentation. La rétention des fluorures apparaît majoritairement attribuée au sol bien que les fluorures dans la partie racinaire n'ont pas été analysés.

L'eau d'arrosage est constituée de l'eau du bassin de rétention de l'usine Laterrière. Elle contient entre autre de l'aluminium et des fluorures. Cependant, la majorité de la concentration en fluorures est obtenue par l'ajout de NaF puisque la présence de fluorures initiale est insuffisante. Toujours d'après la littérature, lorsque le fluor est en présence

d'Al, il entre plus facilement dans la plante que sous forme de NaF (Ruan *et al.*, 2004 ; Arnensen, 1997). Cela suggère que les plantes ont le potentiel d'accumuler plus de fluorures lorsque toutes les conditions optimales sont réunies, entre autre lorsque le sol ne limite pas la disponibilité des fluorures assimilables par la plante.

L'utilisation d'eau industrielle pour réaliser l'arrosage de la végétation peut avoir un impact sur leur capacité d'accumulation des fluorures. La combinaison de différents polluants peut avoir des effets synergique ou antagoniste (Drury *et al.*, 1980). D'après les travaux de Takmaz-Nisancioglu (1988), la combinaison d'aluminium avec des fluorures ( $\text{AlF}^{2+}$ ,  $\text{AlF}_2^+$ ,  $\text{AlF}_3$ ) amène une facilitation de l'absorption des fluorures. Il est possible que cela contribue en même temps à la diffusion des fluorures à travers l'endoderme puisqu'il a déjà été mis en évidence que l'aluminium affecte la perméabilité de la membrane sélective de la plante.

Les plantes utilisées dans la partie expérimentale 3.2.1 ont toutes démontrées une capacité d'accumulation des fluorures de même qu'une tolérance face à ceux-ci. Contrairement à ce qui était attendu, l'utilisation d'engrais n'a pas eu d'effet sur l'accumulation des fluorures bien qu'il soit connu que la présence de nutriments dans le sol affecte la capacité de prise en charge des fluorures par la plante. Par exemple, la présence de calcium a pour conséquence de réduire la disponibilité des fluorures pour la plante par suite de sa précipitation sous forme de fluorite (Drury *et al.*, 1980 ; Ruan *et al.*, 2004). Dans ce cas-ci, la présence d'engrais dans l'eau d'arrosage contribuait à hausser la quantité d'azote, de phosphore et de potassium (20-20-20). Tout comme le calcium, le potassium diminue la mobilité des fluorures suite à la formation de KF (Flühler *et al.*, 1982). La concentration en engrais dans l'eau d'arrosage étant faible, il se peut que cet apport soit minime et empêche la démonstration d'un effet entre ces deux solutions d'arrosage (avec ou sans engrais). Ou bien que la capacité d'adsorption du sol étant déjà très grande, l'ajout de potassium ne contribue pas significativement à la mobilisation des fluorures.

Les tests statistiques de comparaison de moyenne indiquent que le sarrasin et le blé accumulent plus de fluorures lorsqu'ils ont le terreau à jardin comme substrat. Ce résultat est néanmoins différent pour l'avoine et le seigle car l'accumulation des fluorures n'est pas différente statistiquement entre ces deux sols. Au tableau 2.1, la composition du terreau à jardin se rapproche du terreau à pelouse sauf pour la charge en aluminium et en matière organique (terreau à jardin :  $323 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  Al et 22,5 % M.O. ; terreau à pelouse :  $1\,210 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  Al et 4,3 % M.O.). Le fait de n'avoir considéré que la partie aérienne des plantes peut occasionner ce biais entre le sarrasin et le blé. Bien que l'Al puisse faciliter l'absorption des fluorures, sa mobilité réduite fait en sorte qu'il a tendance à se concentrer au niveau racinaire et qu'il contribue à réduire la mobilité des fluorures. Ceci induit alors une diminution de la concentration des fluorures provenant du sol, pour la partie aérienne. Il est supposé que l'écart d'accumulation des fluorures s'exprime plus fortement lorsque les espèces végétales ont une affinité pour accumuler l'aluminium, car  $\text{AlF}_3$  est pris en charge.

### 3.5 SYNTHÈSE

Ce chapitre a permis de vérifier le potentiel de croissance de plantes fourragères des suites d'une exposition à une eau d'arrosage fluorée de même que d'identifier en milieu industriel des plantes résistantes aux fluorures. Par ailleurs, il est intéressant de constater que l'ajout d'engrais n'a pas eu d'impact sur le développement végétal de même que sur l'absorption des fluorures. Et le terreau à jardin a montré sa capacité à combler les besoins nutritifs des végétaux utilisés. En milieu industriel, une vaste variété d'espèces végétales se sont adaptées et ont accumulé les fluorures environnantes. L'expérimentation en serre permet d'établir le gazon en tant que végétation optimale visée pour l'accumulation des fluorures. Alors qu'en milieu industriel, c'est la prêle qui montre un intérêt particulier. Ces deux espèces ont pour caractéristiques d'être tolérantes face aux fluorures et d'avoir la capacité de les accumuler fortement. Aussi, elles sont d'entretien facile et obtiennent un bon pourcentage de recouvrement au sol. Elles ont aussi l'avantage de posséder une bonne propagation à partir de rhizomes ou de leur système racinaire.

Il est important d'évaluer la capacité de la végétation à tolérer de fortes charges en fluorures, suite par exemple à un accident environnemental (ex. perte de HF aux centres de traitement des gaz), dans la volonté d'utiliser du sol et de la végétation pour réduire les fluorures à l'effluent d'une aluminerie.

## CHAPITRE IV

### PARCELLES EXPÉRIMENTALES

Usine Laterrière, Saguenay

#### **4.1 MISE EN CONTEXTE**

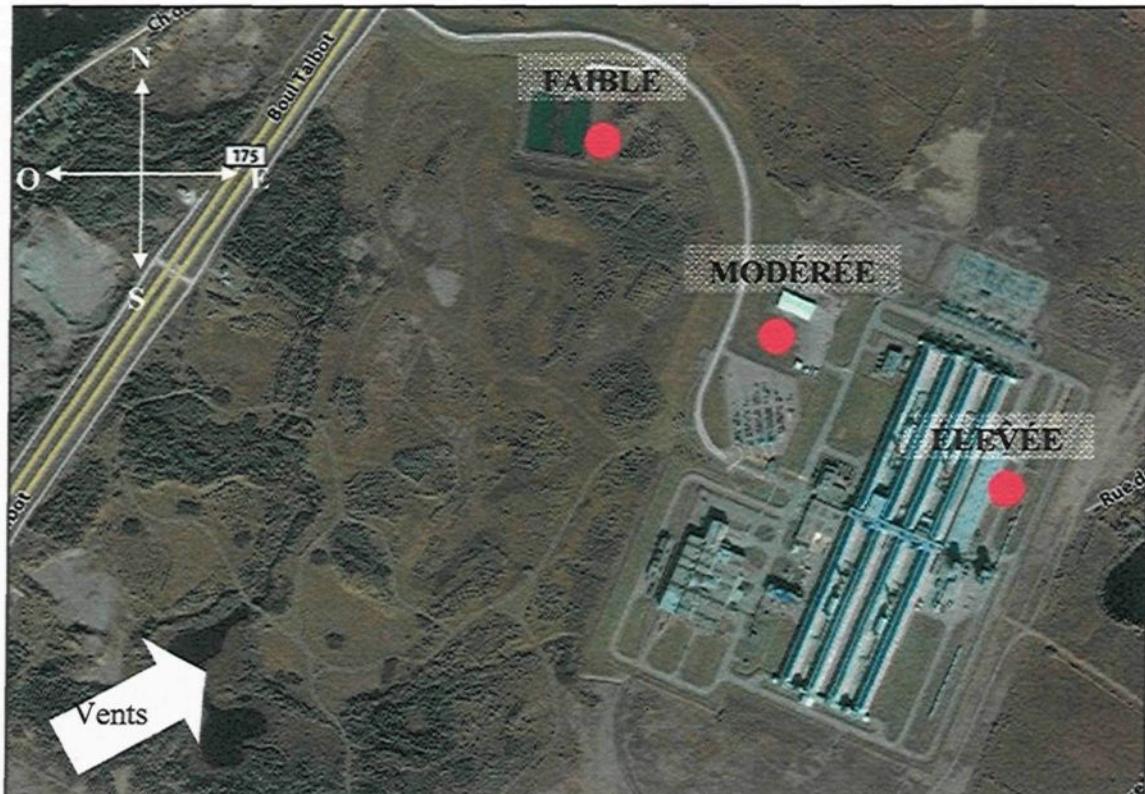
Il apparaissait intéressant d'aller plus loin avec le terreau à jardin, la prêle et le pâturin pour y étudier leur comportement en milieu industriel, suite aux résultats positifs de l'étude exploratoire de 2006 et de l'inventaire en milieu industriel. En outre, le passage du laboratoire (milieu contrôlé) au terrain est l'un des objectifs majeur de cette maîtrise afin d'évaluer le potentiel d'une biotechnologie environnementale traitant les fluorures. Pour ce faire, un dispositif est élaboré afin de répondre aux différents objectifs de recherches et d'entrevoir la capacité de prise en charge de l'eau de ruissellement et de précipitation à partir de ces dites plantes, principalement pour les fluorures et l'aluminium. Cette partie expérimentale permet d'évaluer la prise en charge des fluorures par des parcelles sols-plantes. En parallèle, l'impact de l'irrigation de parcelles à partir de l'eau du bassin de rétention est évalué afin de déterminer, par extrapolation, la diminution éventuelle de la charge en fluorure en sortie du bassin de rétention. En dernier lieu, l'implantation de pluviomètres permet de maîtriser les intrants de fluorures (dépôts humides, lessivages).

#### **4.2 MÉTHODOLOGIE**

À l'été 2007, l'usine Rio Tinto Alcan de Laterrière est choisie pour être l'hôte de ce projet expérimental. Celle-ci est située aux abords de la rivière du Moulin. Dû à la proximité de la fin de la chaîne des Laurentides, l'usine se retrouve dans un couloir de vent spécial, différent du reste de la région : la principale direction des vents est du sud-ouest vers le nord-est.

Un total de 36 parcelles expérimentales sont réparties sur trois sites retenus selon leur degré d'exposition aux fluorures gazeux, degrés qui sont fonction des vents dominants. Le premier site considéré comme ayant un niveau d'« exposition élevée » ( $0,7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  F) se situe derrière l'usine, à côté du bâtiment de refroidissement des anodes (édifices 4601). De plus, il est dans le corridor des vents dominants. Le deuxième site, niveau d'« exposition modérée » ( $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  F), se situe devant l'usine, entre l'édifice

bechtel et le stationnement des employés. Quant au troisième site, niveau d'« exposition faible » ( $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  F), il est situé au bassin de rétention de l'usine (figure 4.1).



**FIGURE 4.1** Photographie aérienne de l'usine Laterrière, avec les sites d'exposition aux fluorures.

Pour chaque niveau d'exposition, 12 parcelles sont installées. Leur dimension est de  $1,65 \text{ m} \times 1,2 \text{ m} \times 0,3 \text{ m}$ . La moitié d'entre elles sont conçues pour y fixer une toile de plastique transparente sur le dessus, dans le but de limiter l'entrée des dépôts humides de fluorures. Le substrat utilisé est du terreau à jardin (chapitre 2) pour toutes les parcelles et le couvert végétal est soit de la prêle, soit du pâturin (chapitre 3). Les parcelles sont réparties aléatoirement à chacun des niveaux d'exposition (tableau 4.1).

**TABLEAU 4.1** Répartition aléatoire des traitements pour chacun des niveaux d'exposition. Les nombres représentent le numéro de parcelle (1 à 12 par site).

Niveau d'exposition ÉLEVÉE		Niveau d'exposition MODÉRÉE		Niveau d'exposition FAIBLE	
Avec dépôts humides	Sans dépôts humides	Avec dépôts humides	Sans dépôts humides	Avec dépôts humides	Sans dépôts humides
Pâturin	Pâturin	Pâturin	Pâturin	Pâturin	Pâturin
Prêle	Prêle	Prêle	Prêle	Prêle	Prêle

Les parcelles sont fabriquées sur place puis remplies de terreau à jardin équivalent à 0,6 m<sup>3</sup> par parcelle. L'insertion de la prêle et du pâturin s'est effectuée le 10 juillet 2007 pour se terminer le lendemain. La prêle est auparavant prélevée sur un terrain privé puis cultivée en serre jusqu'au moment d'être transplantée. Quant au pâturin, 20 g de semences sont semées dans les parcelles correspondantes. Par ailleurs, des pluviomètres sont installés en triplicata pour chacun des niveaux d'exposition.

Six parcelles supplémentaires sont installées au bassin de rétention. Le substrat utilisé de même que le couvert végétal sont semblables aux autres parcelles. Toutefois, dans ce cas précis, toutes les parcelles possèdent un toit recouvert d'une membrane de plastique et elles sont arrosées uniquement par de l'eau prélevée du bassin de rétention afin de pouvoir répondre à l'objectif 3.2.

#### 4.2.1 Suivi

Un suivi est réalisé deux fois par semaine sur les trois sites dès l'installation de la végétation. Ce suivi consiste principalement à arroser la végétation de 14 L d'eau potable (non fluorée) ou distillée, uniquement pour les parcelles couvertes. Toutefois, même les parcelles non couvertes sont arrosées afin de prévenir la sécheresse de la végétation en période de temps chaud et sec excédant une semaine. Régulièrement, un désherbage des végétaux non étudiés est réalisé afin d'empêcher leur prolifération à l'intérieur des parcelles de l'étude. Aussi, la solidité des membranes de plastique est vérifiée et elles sont remplacées au besoin au cours de l'étude, afin de s'assurer de limiter au maximum la pénétration de l'eau de pluie à l'intérieur de ces parcelles.

Une lecture et une prise d'échantillon d'eau sont réalisées dans les pluviomètres. En général, un échantillon d'eau de pluie correspondait à un cumulatif de 1 à 3 épisodes de pluie. Au laboratoire, le pH, la conductivité et le F dissous sont mesurés. À l'hiver, ces mêmes analyses sont effectuées à partir de l'eau résultant de la fonte de la neige tandis que les pluviomètres sont substitués par des poubelles munies d'un sac de plastique, au même emplacement. Au tableau 4.2, les dates de début et de fin de l'arrosage des parcelles expérimentales sont indiquées ainsi que les dates de la récolte de l'eau des pluviomètres.

**TABLEAU 4.2** Dates de début et de fin de l'arrosage des parcelles expérimentales et de récolte de l'eau des pluviomètres.

<b>PLUVIOMÈTRES</b>		
<b>Années</b>	<b>Début</b>	<b>Fin</b>
2007	11-07-2007	14-11-2007
2008	08-04-2008	02-09-2008

<b>ARROSAGE DES PARCELLES</b>		
<b>Années</b>	<b>Début</b>	<b>Fin</b>
2007	12-07-2007	27-09-2007
2008	03-05-2008	02-09-2008

Pour protéger les parcelles au cours de l'hiver 2007-2008, des membranes géotextiles sont déposées sur la végétation afin de permettre l'enlèvement rapide de la neige à l'intérieur des parcelles couvertes, avant que celle-ci ne fonde au printemps et y introduise des fluorures. Cette membrane est disposée autant pour les parcelles couvertes et non couvertes afin d'être uniforme. Ces membranes sont retirées le 24 avril 2008. À la même période, les toiles de plastique endommagées sont remplacées (le 15 avril 2008) pour éviter la pénétration des précipitations à l'intérieur de celles-ci.

Le 3 juin 2008, un retrait complet de la végétation est réalisé pour quatre parcelles au niveau d'exposition élevée sur lesquelles il est retrouvé beaucoup de prêle alors qu'elles n'auraient dû contenir que du pâturin. Cette prêle était déjà présente sur le site, avant l'installation des parcelles et elle a réussi à étendre son système racinaire pour pénétrer à l'intérieur de ces parcelles, via le sol. Le pâturin est semé de nouveau après le désherbage.

#### 4.2.2 Échantillonnage

Le 27 septembre 2007 et le 4 septembre 2008, un échantillonnage de la végétation a été réalisé à l'intérieur de chaque parcelle. Les fluorures contenus dans le matériel végétal sont dosés par digestion à l'acide perchlorique puis mesurés à l'aide d'une électrode selective aux ions fluorures (protocole présenté à la section 3.2.3).

Au même moment, des prélèvements de sol sont amassés. En 2008, cet échantillonnage est réalisé sur toutes les parcelles, mais pour 2007, l'échantillonnage a eu lieu que pour celles attribuées au niveau d'exposition élevée. Et en 2007, ces prélèvements de sol sont faits en surface alors qu'en 2008, une sonde pédologique est utilisée et un échantillon composite constitué de 9 sous-échantillons. Au laboratoire, les échantillons de sol sont séchés à l'étuve durant 48 heures puis tamisés avant d'être envoyés chez BIOLAB pour l'analyse des fluorures disponibles et totaux.

#### **4.2.3 Méthodes d'analyses des fluorures**

Il est établi de mesurer les fluorures dans le sol (section 2.2.4.2) et son lixiviat (section 2.2.4.2), dans la végétation (section 3.2.3) de même que dans l'eau de pluie (section 2.2.4.2) afin de rencontrer les objectifs énoncés précédemment.

### **4.3 RÉSULTATS**

À l'été 2007, il y a eu une période de sécheresse sur environ deux semaines, ce qui a forcé l'arrosage de toutes les parcelles expérimentales. L'hiver 2007-2008 s'est caractérisé par d'abondantes précipitations et ce, tôt en novembre. La fonte de la neige a eu lieu vers la fin mars. L'été 2008 fut particulièrement pluvieux de sorte qu'il n'y a pas eu plus d'une semaine sans précipitation.

Des comparaisons de moyennes sont réalisées à l'aide du logiciel SAS, pour tous les résultats obtenus. Le test de Tukey permet d'identifier les groupes différents, représentés par des lettres distinctes, en exposant. Dans tous les cas, le niveau de confiance est établi pour  $\alpha = 0,05$ . Par ailleurs, lorsque des valeurs moyennes sont présentées, celles-ci sont suivies de l'écart-type.

#### **4.3.1 Précipitations**

Trois pluviomètres sont installés à chacun des niveaux d'exposition et l'eau de pluie (ou neige) est recueillie selon l'importance et la fréquence des précipitations. Ce sont les données d'Environnement Canada de la station Bagotville qui sont utilisées pour combler les données manquantes lorsque les pluviomètres débordent ou lors de la période hivernale : un test statistique a démontré une forte similitude avec nos mesures ( $P = 0,6395$ ). Au tableau 4.3 sont présentés la sommation des fluorures, la moyenne du pH et de la conductivité mesurés pour les trois niveaux d'exposition

**TABLEAU 4.3** Sommation des fluorures ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ ), pH et conductivité mesurés dans l'eau des pluviomètres, de juillet 2007 à septembre 2008 ( $n = 52$ ,  $\alpha = 0,05$ ).

EXPOSITIONS	FLUORURES ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ )	pH	CONDUCTIVITÉ
Élevée	$21,82 \pm 0,009$	$4,62 \pm 0,69$	$53 \pm 45$
Modérée	$1,37 \pm 0,0001$	$4,75 \pm 0,45$	$14 \pm 14$
Faible	$0,69 \pm 0,0002$	$4,64 \pm 0,47$	$12 \pm 11$

Le tableau 4.3 montre qu'il y a une grande différence entre les fluorures mesurés au niveau d'exposition élevée par rapport aux deux autres niveaux ( $P < 0,0001$ ). Le ratio entre les valeurs des sites pour l'exposition élevée et modérée est de 16 alors qu'il n'est que de 2 entre le modérée et le faible lorsqu'un niveau d'exposition est comparé par rapport à un autre. La déposition des fluorures est plus grande à proximité du lieu d'émission et diminue rapidement avec la distance, bien que les sites soient à égale distance. Concernant le pH mesuré dans l'eau des pluviomètres, il est statistiquement similaire ( $P = 0,4589$ ), sans égard aux niveaux d'exposition. Aussi, les valeurs minimales et maximales sont semblables pour chacun des niveaux d'exposition. Le pH varie en moyenne entre 4,62 à 4,75 et il correspond à des pluies acides (Environnement Canada, 2005). Quant à la conductivité, la comparaison des moyennes indique que les niveaux d'exposition sont différents ( $P < 0,001$ ) : le test de Tukey considère les expositions modérée et faible comme un seul groupe. Cela laisse entrevoir que la direction des vents dominants favorise le déplacement des particules fines vers le milieu d'exposition élevée alors que les niveaux d'exposition modérée et faible sont en amont de la source de pollution.

#### 4.3.2 Végétation

En septembre 2007 et 2008, de la prêle et du pâturel sont prélevés à l'intérieur des 42 parcelles expérimentales afin de doser leur contenu en fluorures. Les analyses des fluorures sont réalisées à la fois pour les racines et la partie aérienne de chaque espèce végétale. Tant pour la prêle que le pâturel, il n'est pas possible de faire l'addition des fluorures accumulés uniquement par espèce étant donné que la proportion en terme de

poids sec des racines et de la partie aérienne n'est pas connue. Voilà pourquoi au tableau 4.5, les fluorures accumulés sont présentés à la fois pour les racines et la partie aérienne, attribuable à chaque espèce végétale. Par ailleurs, une ANOVA (tableaux 4.4 et 4.6) est réalisée afin d'identifier s'il y a des différences statistiques de l'accumulation des fluorures selon les traitements : années (2007, 2008), exposition (élevée, modérée, faible), espèces (pâturin, prêle), couvert (oui, non). Cette comparaison des moyennes est réalisée à la fois pour l'accumulation des fluorures par les racines (données non-présentées) et la partie aérienne. Il n'est pas possible de les considérer en tant que « traitements » puisqu'il n'y a pas eu d'analyse dans les racines pour le pâturin en 2007.

**TABLEAU 4.4** Analyse de la variance. Accumulation des fluorures dans la partie aérienne de la prêle et du pâturin, en septembre 2007 et 2008,  $n = 3$  et  $\alpha = 0,05$ .

SOURCE	dl	SC	Valeur F	P > F
Modèle	23	375976689	45,26	< 0,0001
Années (A)	1	2387700	6,61	0,0134
Exposition (E)	2	229284347	317,43	< 0,0001
Espèces (S)	1	18819051	52,11	< 0,0001
Couvert (C)	1	160208	0,44	0,5087
A x E	2	6216094	8,61	0,0007
A x S	1	12423265	34,4	< 0,0001
A x C	1	188161	0,52	0,4741
E x C	2	293758	0,41	0,6682
E x S	2	31666708	43,84	< 0,0001
S x C	1	169587	0,47	0,4966
<b>A x E x S</b>	<b>2</b>	<b>22408865</b>	<b>31,02</b>	<b>&lt; 0,0001</b>
A x E x C	2	339089	0,47	0,6283
A x S x C	1	216460	0,6	0,4428
E x S x C	2	410839	0,57	0,5701
A x E x S x C	2	286224	0,4	0,6751

L'accumulation des fluorures par la partie aérienne a été différente entre les étés 2007 et 2008 selon les résultats de l'ANOVA du tableau 4.4. Les espèces accumulent différemment ces fluorures et cette accumulation est aussi différente entre les niveaux

d'exposition. En outre, que les parcelles soient couvertes ou non n'a pas d'effet sur leur capacité d'accumuler les fluorures et ce, sans égard aux niveaux d'exposition, à l'espèce végétale ou entre les années.

**TABLEAU 4.5** Fluorures ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  P.S.) accumulés dans la partie aérienne et les racines du pâaturin et de la prêle pour les parcelles à l'usine Laterrière, en septembre 2007 et 2008 ( $n = 6$  et  $\alpha = 0,05$ ).

<b>PARTIE AÉRIENNE</b>				
Années	Espèces	Élevée	Modérée	Faible
2007	Pâaturin	$1\ 980 \pm 360$	$32 \pm 6$	$15 \pm 1$
2007	Prêle	$7\ 645 \pm 1\ 769$	$142 \pm 36$	$33 \pm 14$
2008	Pâaturin	$3\ 280 \pm 526$	$160 \pm 41$	$51 \pm 6$
2008	Prêle	$3\ 801 \pm 551$	$223 \pm 53$	$66 \pm 5$

<b>PARTIE RACINAIRE</b>				
Années	Espèces	Élevée	Modérée	Faible
2007	Pâaturin	non mesuré		
2007	Prêle	$318 \pm 239$	$30 \pm 17$	$22 \pm 5$
2008	Pâaturin	$415 \pm 221$	$9 \pm 4$	$6 \pm 1$
2008	Prêle	$220 \pm 67$	$8 \pm 2$	$6 \pm 2$

Puisque la présence de toile de plastique n'a pas d'effet statistique sur l'accumulation des fluorures par la végétation, ce traitement n'est pas considéré et les données sont regroupées au tableau 4.5. Pour chaque niveau d'exposition, il est obtenu  $n = 6$  pour la prêle et le pâaturin. L'exposition a un effet sur l'accumulation des fluorures par les plantes, d'après une comparaison des moyennes : celle-ci diminue avec la diminution de l'exposition ( $P < 0,0001$ ) pour la partie aérienne. En 2007, les deux espèces étudiées accumulent différemment les fluorures dans la partie aérienne ( $P < 0,0001$ ), alors que cette accumulation est similaire entre la prêle et le pâaturin en 2008 ( $P = 0,0982$ ). L'accumulation des fluorures par la partie aérienne est de beaucoup supérieure aux racines et cet écart tend à diminuer avec la diminution de l'exposition.

À la suite d'une ANOVA, les statistiques ont indiqué que chez la prêle, l'accumulation des fluorures par les racines n'est pas différente entre les années ( $P = 0,2438$ ) mais uniquement entre les niveaux d'exposition ( $P < 0,0001$ ). Mais cette différence d'accumulation s'observe entre le niveau d'exposition élevée et les deux autres niveaux d'exposition (tableau 4.5). Tout comme la partie aérienne, l'accumulation des fluorures par la partie racinaire diminue avec la diminution de l'exposition aux fluorures. Toutefois, l'écart d'accumulation entre le niveau d'exposition élevée et les deux autres s'est intensifié en comparaison avec la partie aérienne. La prêle et le pâturin ont conservé une capacité similaire à accumuler les fluorures dans la partie racinaire ( $P = 0,0711$ ).

#### 4.3.3 Sols

Un échantillon de sol est prélevé à l'intérieur de chacune des parcelles afin de réaliser des analyses de fluorures disponibles et totaux de même que de l'aluminium total. Ensuite, une analyse de la variance (tableau 4.6) est faite pour déterminer si les niveaux d'exposition de même que l'installation d'un couvert ont un effet sur la teneur en ces éléments du sol. Dans tous les cas, il n'y a pas de différences observables dans les résultats que les parcelles aient été couvertes ou non.

**TABLEAU 4.6** Analyse de la variance. Fluorures disponibles et totaux mesurés dans le sol en fonction des niveaux d'exposition et de la végétation en place, en septembre 2008 ( $n = 3$  et  $\alpha = 0,05$ ).

SOURCE	FLUORURES DISSOUS				FLUORURES TOTAUX			
	dl	SC	Valeur F	P > F	dl	SC	Valeur F	P > F
Modèle	11	10389,2	45,61	<0,0001	11	114951	2,39	0,0358
<b>Exposition (E)</b>	<b>2</b>	<b>10136,2</b>	<b>245</b>	<b>&lt;0,0001</b>	<b>2</b>	<b>99680,2</b>	<b>11,4</b>	<b>0,0003</b>
Espèces (S)	1	21,4678	1,04	0,3188	1	4268,44	0,98	0,3326
Couvert (C)	1	46,9682	2,27	0,1451	1	160,444	0,04	0,8496
E x C	2	124,957	3,02	0,0678	2	1958,22	0,22	0,8807
E x S	2	19,2857	0,47	0,6333	2	5296,22	0,61	0,5534
S x C	1	24,0100	1,16	0,2923	1	13,4444	0,00	0,9562
E x S x C	2	16,2848	0,39	0,6792	2	3574,89	0,41	0,6686

L'analyse de la variance (tableau 4.6) indique que la charge en fluorures dissous et totaux, mesurés dans le sol, diffère uniquement selon les niveaux d'exposition.

À l'automne 2007, ce ne sont que les parcelles du niveau d'exposition élevée qui sont échantillonnées. De même, la méthode de prélèvement a différé de l'année 2008 de sorte qu'il n'est pas adéquat de comparer les résultats entre ces deux années. Par ailleurs, les fluorures retenus sont obtenus de la soustraction entre les fluorures totaux et disponibles (tableau 4.7).

**TABLEAU 4.7** Charge en fluorures disponibles ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), fluorures totaux ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) et fluorures retenus ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), mesurés dans le terreau à jardin des parcelles expérimentales de l'usine Laterrière, à l'automne 2008, ( $n = 12$ , sauf «initial»,  $n = 1$ ).

EXPOSITIONS	FLUORURES DISPONIBLES	FLUORURES TOTAUX	FLUORURES REtenUS
Élevée	$39 \pm 7$	$237 \pm 85$	$198 \pm 95$
Modérée	$3,0 \pm 0,4$	$124 \pm 48$	$121 \pm 41$
Faible	$4,0 \pm 3,8$	$128 \pm 37$	$123 \pm 38$
Initial	2	93	95

Il y a une différence de la charge en fluorures (disponibles, retenus et totaux) dans le sol, principalement entre le niveau d'exposition élevée et les deux autres niveaux d'exposition ( $P < 0,0003$ ) (tableau 4.7). Aussi, le sol montre une capacité d'adsorption des fluorures de plus de 83 % (sans tenir compte de la charge présente dans le sol, avant son exposition aux fluorures). Il est remarqué que la charge initiale en fluorures pour le terreau à jardin est d'un même ordre de grandeur que la charge mesurée pour les niveaux d'exposition modérée et faible, qu'il soit question des fluorures disponibles, totaux et retenus. Ce n'est que pour le niveau d'exposition élevée qu'il y a un écart important de la charge en fluorures pour le terreau à jardin, avant l'expérimentation.

#### 4.3.4 Irrigation avec de l'eau industrielle

Six parcelles supplémentaires sont installées au bassin de rétention (niveau d'exposition faible), en parallèle avec l'étude du potentiel d'accumulation des fluorures par les plantes en milieu industriel. Mais celles-ci sont alimentées uniquement à partir de l'eau du bassin, tout en respectant la même fréquence d'arrosage et une même quantité d'eau. De plus, elles ont reçu une charge connue en fluorures aqueux, aluminium et MES<sup>17</sup>.

En général, la quantité de fluorures émise vers le milieu récepteur est d'au moins 10 fois supérieure à la charge d'aluminium retrouvée au bassin de rétention. La charge moyenne en fluorures en sortie du bassin de rétention est de l'ordre de  $12 \text{ mg L}^{-1}$  F (de juin à septembre), considérant la période pour laquelle les végétaux ont la capacité de fixer les fluorures présents dans leur environnement.

Les résultats sont comparés statistiquement avec ceux des six parcelles couvertes, arrosées uniquement d'eau potable (non fluorée) et situées au niveau d'exposition faible au même endroit afin de voir si l'eau industrielle a eu un impact tant sur le sol et sur la végétation à l'intérieur de ces parcelles irriguées. L'analyse statistique entre les traitements de même que les résultats de l'accumulation des fluorures dans la végétation irriguée ou non à partir de l'eau du bassin de rétention sont présentés respectivement au tableau 4.8.

L'analyse de la variance (tableau 4.8) montre qu'il y a un effet sur l'accumulation des fluorures par les plantes à la suite d'un arrosage avec de l'eau potable (non fluorée) comparée à un arrosage avec l'eau du bassin de rétention. Les espèces accumulent différemment les fluorures ( $P = 0,0078$ ) et cette accumulation s'exprime aussi différemment entre la partie aérienne et la partie racinaire ( $P < 0,0001$ ). À la figure 4.2, les interactions entre les facteurs ( $I \times P$ ,  $I \times S$  et  $S \times P$ ) sont représentées.

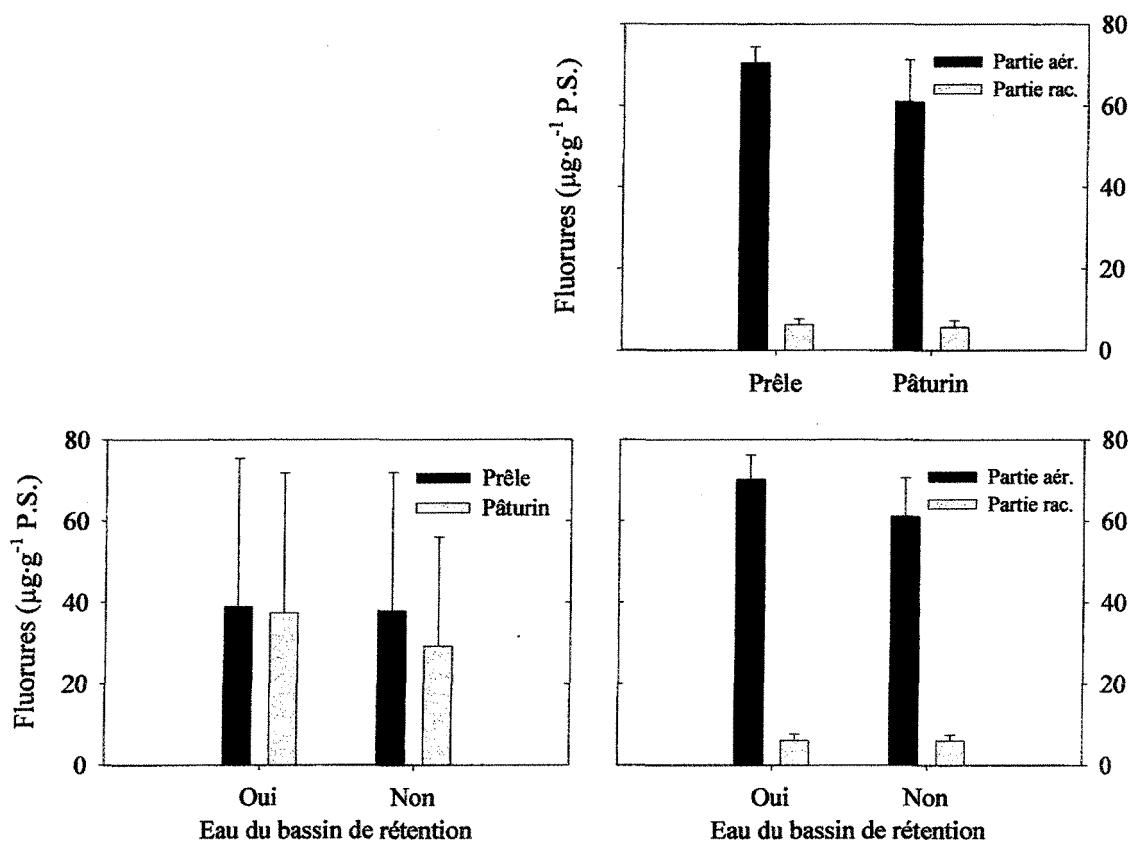
---

<sup>17</sup> MES : matière en suspension.

**TABLEAU 4.8** Analyse de la variance. Accumulation des fluorures ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  P.S.) dans la végétation pour les parcelles couvertes au niveau d'exposition faible, irriguées ou non avec l'eau du bassin de rétention, en septembre 2008, (n = 3).

SOURCE	dl	SC	Valeur F	P > F
Model	7	22033	187,46	< 0,001
Irrigation (I)	1	117,04	6,97	0,0178
Espèces (S)	1	155,04	9,23	0,0078
Partie (P)	1	21420,38	1275,66	< 0,001
I x P	1	117,04	6,97	0,0178
I x S	1	77,04	4,59	0,0479
S x P	1	117,04	6,97	0,0178
I x S x P	1	30,38	1,81	0,1974

Les valeurs d'accumulation des fluorures dans la végétation ne sont pas utilisées en 2007 étant donné qu'il y a des données manquantes au cours de l'échantillonnage de l'été et ce, principalement au niveau des racines du pâaturin. La partie aérienne a accumulé environ 10 fois plus de fluorures que la partie racinaire, sans tenir compte de l'eau d'arrosage utilisée, à la fois pour la prêle et le pâaturin (figure 4.2). En comparant les espèces végétales entre elles, celles-ci ont accumulé une charge similaire de fluorures sauf pour la partie aérienne des parcelles ayant reçues de l'eau non fluorée ( $P = 0,0139$ ). Mais cette différence n'est pas importante d'après les valeurs d'accumulation des fluorures. La moyenne calculée de la charge en fluorure dans la végétation est toutefois généralement un peu supérieure à celle ayant reçue uniquement de l'eau potable (non fluorée) bien qu'il n'y ait pas de différences significatives entre les parcelles arrosées ou non avec de l'eau fluorée ( $0,0568 < P < 0,4232$ ).



**FIGURE 4.2** Fluorures ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  P.S.) accumulés dans la végétation en fonction de l'irrigation (I), de l'espèce (S) et de la partie végétale (P), en septembre 2008 ( $n = 6$  et  $\alpha = 0,05$ ).

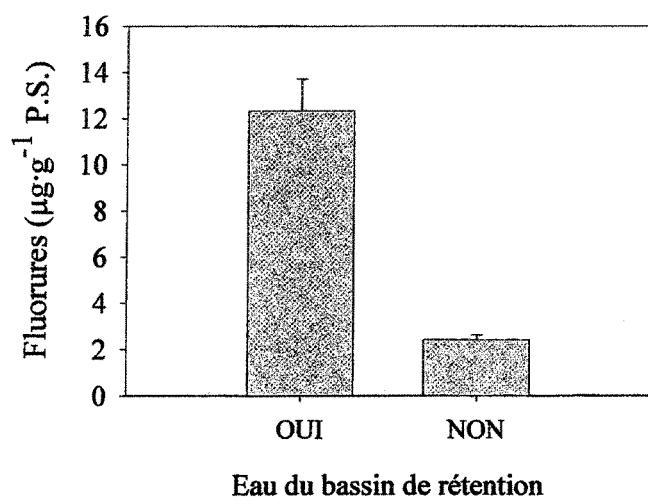
Une analyse de la variance (tableau 4.9) est réalisée à partir des charges en fluorures disponibles et totaux mesurés dans le sol afin de comparer s'il y a eu un effet entre l'irrigation des parcelles couvertes avec l'eau du bassin de rétention ou une eau potable (non fluorée).

L'analyse de la variance (tableau 4.9) indique que l'irrigation n'a pas eu d'impact sur la charge en fluorures totaux dans le sol des parcelles couvertes, situées au niveau d'exposition faible. D'ailleurs, la charge initiale dans le terreau à jardin est du même ordre de grandeur que les charges obtenues dans ces dites parcelles en septembre 2008, à la fois pour les fluorures disponibles et les fluorures totaux.

**TABLEAU 4.9** Analyse de la variance. Effet de l'irrigation sur la charge en fluorures disponibles et totaux ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), mesurés dans le terreau à jardin des parcelles expérimentales, à l'automne 2008 ( $n = 6$  et  $\alpha = 0,05$ ).

SOLS	SOURCE	dl	SC	Valeur F	P > F
Fluorures disponibles	Modèle	1	183,10	12,96	<0,0001
Fluorures totaux	Modèle	1	168,75	0,12	0,7412

La figure 4.3 montre la différence entre la charge en fluorures disponibles selon qu'il y a eu irrigation ou non avec de l'eau fluorée.



**FIGURE 4.3** Fluorures disponibles ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  P.S.) mesuré dans le terreau à jardin pour les parcelles couvertes au bassin de rétention, irriguées ou non avec l'eau du bassin de rétention, en septembre 2008 ( $n = 6$  et  $\alpha = 0,05$ ).

La charge fluorures disponibles dans le sol est plus importante lorsque les parcelles sont irriguées à partir de l'eau du bassin de rétention ( $P < 0,0066$ ). Néanmoins, le calcul des fluorures retenus, obtenus en soustrayant les fluorures disponibles de fluorures totaux, montre que la capacité d'adsorption des fluorures par le sol demeure du même ordre de grandeur : le sol retient entre 90 à 96 % les fluorures, selon le type d'arrosage effectué.

## 4.4 DISCUSSION

### 4.4.1 Précipitations

À la lumière de tous les résultats, il apparaît que les niveaux d'exposition modérée et faible représentent des environnements similaires malgré que les niveaux d'exposition aux fluorures ont été établis à partir d'iso-contours et que chacun des sites ont été espacés d'environ 500 m. Dans ce cas précis, la prédominance des vents aura été plus déterminante sur la trajectoire et l'importance de la pollution fluorée, que sur la distance à la source de l'émission.

Les niveaux d'exposition établis initialement à partir d'isocontours ne correspondent pas aux observations sur le terrain lorsque les résultats des fluorures apportés par l'eau de pluie sont considérés (tableau 4.3). Le niveau d'exposition élevée reçoit  $0,7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  F, la zone d'exposition modérée est de  $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  F et finalement, le niveau d'exposition faible est de  $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  F, d'après les modélisations de l'usine Laterrière. Il n'en reste pas moins que le niveau d'exposition modérée recevait presque aussi peu de fluorures que le niveau d'exposition faible bien que nos unités soient différentes pour exprimer la concentration en fluorures pour chacun de ces milieux : les fluorures semblent donc être concentrés près du lieu d'émission. Cette différence entre les mesures s'explique avec le tableau 4.10, qui est obtenu en tenant compte aussi des fluorures mesurés dans la partie aérienne de la prêle et du pâturin pour l'année 2008. Il représente les ratios entre les différents niveaux d'exposition.

**TABLEAU 4.10** Ratios entre chacun des niveaux d'exposition, attribuables aux fluorures dissous mesurés dans l'eau de pluie et la végétation, de même que des fluorures gazeux pour les iso-contours.

EXPOSITIONS	EAU DE PLUIE	VÉGÉTATION	ISOCONTOURS
Élevée à modérée	16	17 à 21	1
Élevée à faible	31	58 à 64	7
Modérée à faible	2	3	5

Il apparaît évident que ces résultats convergent dans le même sens et s'éloignent de ceux des isocontours, en considérant les ratios obtenus des fluorures mesurés à la fois dans l'eau de pluie et la végétation pour tous les niveaux d'exposition. Ce qu'il faut savoir, c'est que les isocontours correspondent à un événement pour lequel il est mesuré la plus haute valeur en fluorures gazeux (HF) et particulaires. De ce fait, les ratios obtenus entre les niveaux d'expositions sont sous-estimés et ne peuvent être comparés avec nos mesures. Le niveau d'exposition élevée reçoit beaucoup plus de fluorures que les deux autres niveaux, en tenant compte des résultats obtenus au tableau 4.10 pour l'eau de pluie et la végétation. Pourtant, les niveaux d'exposition élevée et modérée de même que modérée et faible sont à une distance équivalente (500 mètres). Cela met en évidence que la direction des vents dominants est un facteur primordial à considérer pour juger de l'exposition aux fluorures. Il serait erroné d'établir un gradient d'exposition en ne considérant que la distance par rapport à la source de la pollution fluorée.

#### 4.4.2 Végétation

D'entrée de jeu, il est important de noter qu'aucune des deux espèces étudiées n'a montré de nécroses associées aux fluorures. Par ailleurs, particulièrement pour la prêle, cette espèce a connu un recouvrement optimal à l'intérieur des parcelles, sans égard aux niveaux d'exposition. Pour le pâturin, cette remarque est mitigée puisqu'au niveau de l'exposition élevée, une invasion estivale de criquets a restreint sa croissance, tant et si bien qu'il a été nécessaire de le semer de nouveau au cours de l'été 2008. Toutefois, il a connu une croissance et un recouvrement adéquats pour les niveaux d'exposition modérée et faible.

De façon naturelle, les fluorures se retrouvent dans la végétation bien qu'elle ne soit pas nécessairement exposée aux fluorures gazeux. Les plantes peuvent avoir dans leur tissu de 2 à 20  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  F par poids sec, dans un environnement non pollué (Fornasiero, 2003). La concentration en fluorures dans les plantes peut être de 10 à 100 fois plus élevée à proximité des zones industrielles telles que les alumineries (Drury *et al.*, 1980). Les fluorures gazeux ou particulaires pénètrent dans les plantes par voie stomatique ou par

translocation foliaire directe. Toutefois, l'absorption racinaire intervient aussi, en particulier dans les sols fortement pollués par ces substances. Comme le fluor ne joue pas de rôle physiologique chez les plantes et qu'il n'est pas métabolisable, il va s'accumuler à des taux considérables, en particulier dans le système foliaire (Ramade, 1979). Néanmoins, les fluorures sont constamment éliminés de la plante par une variété de processus encore inconnus, selon Davison (1982 et 1984).

Dans cette présente étude, il n'y a pas de différence d'accumulation pour une même espèce alors que, à chaque niveau d'exposition, la moitié des parcelles est recouvertes d'une membrane. D'après ces résultats, les fluorures assimilables par la végétation sont majoritairement sous forme de dépôts secs ( $F_{(g)}$  et F particulières). Par la force du vent, les fluorures atmosphériques se déplacent sur une certaine distance puis se déposent. Dans ce cas-ci, ils vont même jusqu'à pénétrer à l'intérieur des parcelles expérimentales couvertes, sans que la toile de plastique soit limitante. D'après la littérature, les dépôts de surface peuvent facilement faire partie de 60 % du total des fluorures contenus dans les feuilles (Bonte, 1982 ; Weinstein et Alscher-Herman, 1982). Pour valider cette affirmation, un récipient stérile est inséré au centre de chacune des parcelles avec un toit couvert jusqu'à ce que l'embouchure du récipient soit à égalité avec le sol. Cela permettra de valider l'importance des dépôts secs et plus précisément les fluorures particulières, mais uniquement pour le niveau d'exposition élevé. Deux semaines plus tard, un couvercle est mis sur chacun des récipients. Les récipients sont retirés de chaque parcelle et en laboratoire, 50 mL d'eau ultra-pure ont été ajoutés à l'intérieur. Les fluorures dissous sont quantifiés à partir d'une électrode sélective aux fluorures. Ce dosage a permis de confirmer qu'il y avait présence de fluorures particulières à l'intérieur des parcelles couvertes ( $85 \pm 8 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \text{ F}$ ). Durant cette même période, les pluviomètres ont indiqué une exposition aux fluorures pour les parcelles non couvertes d'environ  $500 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \text{ F}$ , combinant à la fois fluorures dissous provenant des dépôts secs et ceux provenant des dépôts humides. Il peut être calculé que  $415 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$  de fluorures proviendraient des dépôts humides. Cependant, les résultats montrent que les dépôts humides contribuent faiblement à l'apport de fluorures dans le milieu : il n'est pas observé de différence d'accumulation entre les parcelles couvertes et non couvertes malgré la quantité importante de dépôts humides mesurés. Ce

sont alors les fluorures gazeux qui doivent faire la différence en ce qui a trait aux dépôts secs puisque les fluorures particulaires n'ont totalisé que  $85 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ . D'après la littérature, il est mentionné que lorsqu'il y a des précipitations, celles-ci ont pour effet de réduire la concentration des fluorures dans l'air (Blakemore, 1978), l'eau agissant tel un épurateur. Les travaux de Less *et al.* (1975) mentionnent que les précipitations ont pour conséquence de réduire l'accumulation des fluorures chez l'ivraie. D'ailleurs, Van der Eerden (1991) a établit un modèle en ce sens, bien que difficilement applicable et vérifiable pour un environnement non contrôlé. Mais de leur modèle, ils obtiennent une bonne corrélation entre les fluorures gazeux et les fluorures absorbés par la végétation à l'étude. Et cette corrélation s'explique d'autant plus selon les maxima enregistrés de fluorures gazeux que selon leur concentration moyenne. Ces études viennent confirmer les résultats précédents, comme quoi la prêle et le pâturin absorbent majoritairement les fluorures sous forme de dépôts secs, et particulièrement les fluorures gazeux.

La comparaison de l'accumulation des fluorures entre la partie aérienne et racinaire montre que celle-ci est largement inférieure à la partie aérienne, bien que les racines aient une charge intéressante de fluorures et plus particulièrement pour le niveau d'exposition élevée. Les fluorures présents dans le sol sont généralement faiblement disponibles pour les plantes en milieu naturel. Toutefois, l'émission de fluorures de source industrielle est connue pour introduire des fluorures solubles à la surface du sol (Kabata-Pendias et Pendias, 1992). Il est attendu que le système racinaire absorbe faiblement les fluorures comparativement à la partie aérienne qui y est exposée en permanence, compte tenu que le terreau à jardin utilisé à l'intérieur des parcelles expérimentales a la capacité de fixer fortement les fluorures (démontré au chapitre 2).

L'accumulation des fluorures dans la végétation est bien différente entre les années 2007 et 2008. La prêle a alors accumulé près de 4 fois plus de fluorures que le pâturin, au niveau d'exposition élevée. Alors qu'en 2008, ces deux espèces végétales ont accumulés les fluorures de façon similaire. L'été 2007 correspond à l'année d'introduction de la végétation à l'intérieur des parcelles. Auparavant, la prêle est prélevée sur un terrain résidentiel puis mis en culture dans un terreau à jardin pendant près d'un mois afin

d'augmenter le nombre d'individus. La prêle possérait déjà un système racinaire et un feuillage favorable à l'accumulation des fluorures lorsqu'elle est installée dans les parcelles expérimentales. Il en a été tout autrement du pâturel puisqu'il est semé directement à partir de semences, dans chaque parcelle. Sachant cela, la différence d'accumulation par la végétation peut s'expliquer entre autre par la densité du pâturel qui n'était pas comparable à celle de la prêle en 2007. Il est probable que le ratio « augmentation du matériel végétal / accumulation de fluorures » ait été croissant, ce qui implique une diminution des fluorures par « dilution » (Drury *et al.*, 1980) puisque le pâturel était en pleine période de croissance à l'été 2007. Alors qu'en complète maturité (2008), l'accumulation des fluorures surpassait la croissance végétale, d'où une valeur plus grande en fluorures dans le matériel végétal par gramme de poids sec. Cette explication fait du sens lorsqu'il est considéré que la majorité des fluorures absorbés par la végétation se produit par diffusion à partir des stomates (et non par transport accidentel).

La différence d'accumulation des fluorures par la végétation entre les années 2007 et 2008 peut être expliquée en considérant tout d'abord les travaux de Cooke *et al.* (1978). Celui-ci a indiqué que la prise en charge des fluorures par la plante s'avère fonction du poids sec des racines ou de la surface de son système racinaire. À l'été 2008, tant la prêle que le pâturel avaient un système racinaire mature de sorte qu'ils ont pu prendre en charge une quantité similaire de fluorures disponibles dans le sol. Et deuxièmement, il peut être observé de grandes différences d'accumulation des fluorures parmi les mêmes espèces de plantes. Ceci est attribuable à différents degrés d'exposition aux émissions ainsi qu'à l'individualité de chaque plant, pour une même zone de dommage (Haidouti *et al.*, 1993). Donc, il est tout à fait normal d'obtenir des différences d'accumulations des fluorures par la végétation entre les années 2007 et 2008 car la direction des vents dominants de même que l'ampleur des précipitations modulent l'exposition de la végétation aux fluorures et ceux-ci peuvent être suffisamment variables et non comparables d'une année à l'autre. À titre d'exemple, les mois de juin et de juillet de 2007 ont été plus secs, selon les données de la station météo de Bagotville. Pour les mois de juin et de juillet, les précipitations totales ont été en moyenne de 153 mm en 2007 comparativement à 259 mm en 2008 (Environnement Canada, 2009). Il est normal d'obtenir une accumulation supérieure des fluorures par les

végétaux en 2007, sachant que les précipitations ont pour effet de réduire la concentration aérienne des fluorures biodisponibles pour les plantes (Blakemore, 1978). Quant à l'importance des vents, ceux-ci ont été plus important et soutenu durant l'été 2008 comparativement à 2007 (données non montrées). À la fois les précipitations, l'intensité et la direction des vents dominants peuvent expliquer les variations dans l'accumulation des fluorures par les végétaux entre les deux années.

Concernant le système racinaire, le terreau à jardin utilisé a démontré au cours des expériences précédentes, sa capacité à adsorber les fluorures. Ainsi, il est normal de s'attendre à ce que le système racinaire possèdent moins de fluorures que la partie végétale : d'une part parce qu'il est pris en charge par le sol et d'autre part, parce qu'il est en partie transloqué du système racinaire vers la tige puis les feuilles (Cooke *et al.*, 1978 ; IPCS, 2002). Par ailleurs, il est sensé que l'accumulation soit majoritaire au niveau foliaire et de la tige compte tenu que la source principale de la pollution fluorée est aérienne (Miller, 1993). La concentration en fluorures dans les racines relativement à la tige peut être utilisée pour distinguer entre la source de fluorures provenant du sol ou de l'air (Cooke *et al.*, 1978). De plus, l'exposition de la portion aérienne de la plante ne conduit pas à une augmentation des fluorures dans les racines (Drury *et al.*, 1980).

Un ratio de 1,5 à 28 peut être calculé entre les fluorures accumulés dans la partie aérienne et la partie racinaire, pour chacun des niveaux d'exposition (tableau 4.5). Cela montre qu'il n'existe pas de relation entre la charge de fluorures mesurée entre ces deux parties. Le pâturin a accumulé un peu plus de fluorures dans ses racines que la prêle, principalement pour le niveau d'exposition élevée (tableau 4.5). Malgré cela, ces deux espèces semblent se comporter similairement face à une pollution fluorée. Toutefois, la prêle à l'avantage d'être moins susceptible aux attaques par les criquets et moins sujette à agir comme hôte de champignons. C'est probablement sa composition en silice qui lui confère ces particularités, agissant entre autre comme barrière minérale à l'invasion de pathogènes (Holzhüter *et al.*, 2003).

De tous ces résultats, il apparaît que les fluorures absorbés par la partie aérienne de la prêle et du pâturin proviennent préférentiellement des fluorures gazeux : les fluorures dissous étant très vite fixés par le terreau à jardin ; et les fluorures particulaires n'étant pas suffisamment de petite taille (0,5 µm) pour pénétrer à l'intérieur des stomates de la plante (Treshow, 1971 ; Garrec et Passera, 1979).

#### 4.4.3 Sol

Les fluorures dans l'atmosphère sont sous forme gazeuse (HF) ou particulaire. Les fluorures atmosphériques peuvent être transportés sur de grandes distances, par l'action des vents ou de turbulences. Ils peuvent aussi être retirés de l'atmosphère par les précipitations, dépôts secs ou hydrolyse. Le transport et la transformation des fluorures dans le sol sont influencés par le pH et la formation de complexe avec les éléments du sol. Les complexes avec l'aluminium ou avec le calcium sont prédominants (IPCS, 2002).

Les résultats de la section 4.3.3 ont montré que la charge en fluorures totaux est près du double pour l'exposition élevée comparativement aux expositions modérée et faible. Par ailleurs, les charges mesurées dans le sol aux niveaux d'exposition modérée et faible sont comparables entre elles de même qu'avant exposition, tant pour les fluorures disponibles que totaux. Cela indique qu'en une année, il n'y a pas eu de contribution nette en fluorures pour les expositions modérée et faible.

Le terreau à jardin s'est montré performant dans la rétention des fluorures. Il a fixé entre 84 % à 98 % de la charge en fluorures retrouvés dans le sol des parcelles expérimentales. Aussi, la présence d'un toit couvert sur les parcelles n'a pas limité les fluorures contenus dans le terreau à jardin, d'un niveau d'exposition à l'autre. Les fluorures particulaires ont pénétré à l'intérieur de toutes les parcelles, malgré la présence de toiles de plastique, tel que mentionné précédemment à la section 4.4.2. La forte rétention des fluorures par le sol confirme les résultats obtenus au chapitre 2. Même en milieu industriel, le terreau à jardin conserve les mêmes caractéristiques de rétention qu'en laboratoire. Cela est d'autant plus intéressant puisqu'il fait face à un plus large domaine de contaminants (F dissous, F particulaires, Al et ses complexes), à des variations de pH lors des précipitations

ou de l'arrosage à l'aide d'eau non fluorée ; voire même à une augmentation de la matière organique par la décomposition de la végétation à l'automne.

Selon Flühler (1982), l'accumulation des fluorures atmosphériques par le sol est lente, même lorsqu'il est dans un secteur de pollution élevée en fluorures. Cela semble juste quant à la charge en fluorures totaux mesurés dans le sol. Il est obtenu une charge similaire en fluorures totaux entre les niveaux d'exposition modérée et faible en soustrayant la charge initiale en fluorures totaux pour chaque charge associée aux niveaux d'exposition, à partir des résultats du tableau 4.7. Avec le niveau d'exposition élevée, la charge en fluorures totaux n'est que cinq fois plus élevée que les deux autres niveaux d'exposition alors que ce même comparatif indiquait un ratio bien plus important entre les niveaux d'exposition, au niveau des fluorures mesurés à partir des pluviomètres (tableau 4.10). Mais peut-être n'est-il pas approprié d'établir un lien entre la charge des fluorures dans le sol et les niveaux d'exposition, étant donné qu'uniquement les fluorures dissous sont mesurés dans l'eau des pluviomètres.

#### 4.4.4 Irrigation avec de l'eau industrielle

La végétation de 6 des 12 parcelles couvertes au bassin de rétention de l'usine Laterrière est arrosée d'eau industrielle du bassin de rétention, sans traitement préalable. Il est donc attendu que l'analyse des sols montre une différence entre ces parcelles puisque cette eau a une charge en fluorures et en aluminium. Les résultats ont indiqué que les fluorures dissous sont légèrement à la hausse pour les parcelles irriguées avec l'eau du bassin de rétention (eau fluorée :  $12 \pm 1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ F}^-$  ; eau non fluorée :  $5 \pm 5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ F}^-$ ). D'ailleurs, le pourcentage de rétention des fluorures dans le sol est demeuré supérieur à 90 %, par rapport aux fluorures disponibles, démontrant encore une fois la grande capacité du terreau à jardin à adsorber les fluorures.

Considérant deux arrosages hebdomadaires (20 fois par an) de 14 L d'eau par parcelle et une concentration moyenne de  $12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ F}^-$  et  $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Al}$  de cette eau, puisque le sol est naturellement fortement chargé en aluminium ( $\sim 4700 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), cela correspond à

une charge ajouté d'environ 280 mg Al par parcelle. Il est alors normal de ne pas y avoir vu de différence entre l'irrigation utilisant l'eau potable et celle utilisant l'eau du bassin de rétention.

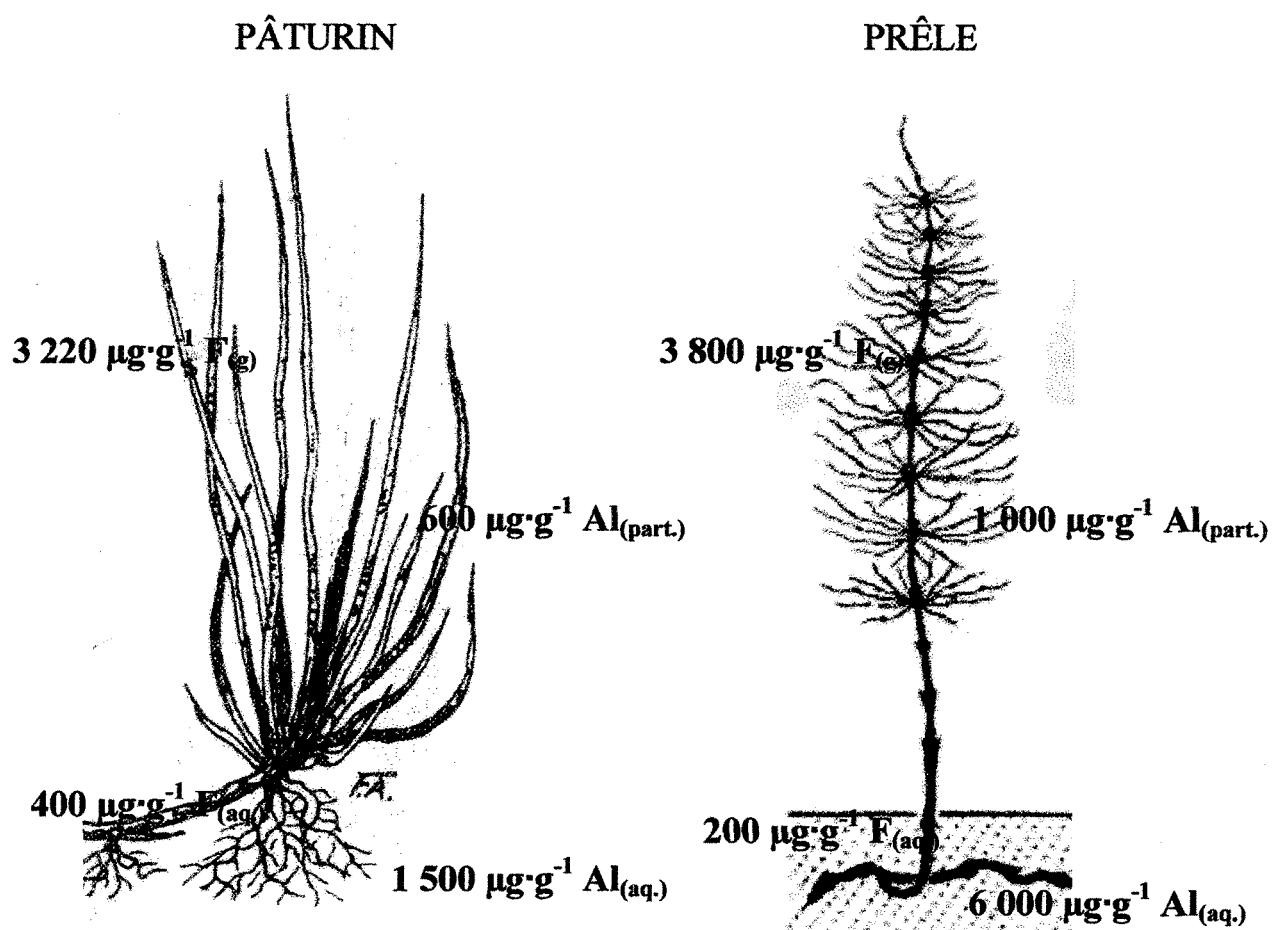
À la figure 4.2, il est indiqué que les deux espèces végétales accumulent de façon similaire les fluorures pour leur partie racinaire. Toutefois, il apparaît une différence significative entre l'accumulation des fluorures par leur partie aérienne mais uniquement pour les parcelles ayant reçues de l'eau non fluorée (prêle :  $69 \pm 2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ F}$ , pâturin :  $53 \pm 6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ F}$ ). Il est normal qu'il y ait des variations de l'accumulation des fluorures entre les plants d'une même espèce, sans que l'exposition ne soit en cause mais plutôt relié à l'individualité de chacune d'elles (Haidouti *et al.*, 1993). Néanmoins, l'absorption des fluorures demeure du même ordre de grandeur malgré cette différence d'accumulation entre la prêle et le pâturin.

Le sol accumule de manière identique les fluorures entre les traitements. L'irrigation a contribué à apporter environ 3 360 mg F par parcelle, équivalant à  $9,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ F}$  pour l'été 2008, tout en tenant compte de la concentration moyenne de l'eau d'arrosage ( $12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ F}$ ). La charge en fluorures totaux est de  $117 \pm 41 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ F}$  pour les parcelles arrosées avec de l'eau fluorée et de  $125 \pm 35 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ F}$  pour celles recevant de l'eau non fluorée. Vu le grand écart-type entre les mesures, l'ajout de fluorures par le biais de l'eau d'arrosage peut être masqué et non significatif suite à la charge globale des fluorures présents dans le sol. Toutefois, cela confirme encore une fois que le sol prend en charge les fluorures de sorte que malgré un ajout supplémentaire de fluorures dissous, ceux-ci ne sont pas disponibles pour la végétation en place.

#### 4.5 MODÈLE THÉORIQUE D'ENLÈVEMENT DES FLUORURES

Il est tout à fait intéressant de constater qu'en environnement non contrôlé, la prêle et le pâturin s'adaptent bien à la pollution fluorée. Ces deux espèces se sont montrées à la fois tolérantes et accumulatrices des fluorures. La voie d'entrée principale des fluorures demeurent la partie aérienne, en lien avec la source de la pollution et en fonction du terreau

à jardin qui fixe plus de 84 % des fluorures. La prise en charge des fluorures par la plante demeure plus importante au niveau de l'air que du sol quand la pollution fluorée est présente à la fois dans l'air et le sol (Kabata-Pendias et Pendias, 1992). À la figure 4.4, il est mis en évidence les valeurs d'accumulation des fluorures et de l'aluminium pour la prêle et le pâturin et ce, uniquement pour le niveau d'exposition élevée.



**FIGURE 4.4** Voies d'entrées aérienne ou racinaire des fluorures ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  F<sub>total</sub> P.S.) et de l'aluminium ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  Al<sub>total</sub> P.S.) pour la prêle et le pâturin, au niveau d'exposition élevée (n = 6).

Il est intéressant d'établir un modèle pour lequel l'environnement immédiat est capable de prendre en charge les fluorures gazeux et dissous provenant de la pollution industrielle d'alumineries, compte tenu de la capacité des plantes à accumuler les fluorures et le sol à les fixer. Pour ce faire, des valeurs arbitraires ont été déterminées afin d'établir le potentiel de rétention des fluorures de même que la performance sur une échelle d'une année (tableau 4.11).

**TABLEAU 4.11** Valeurs théoriques utilisées pour établir le modèle de rétention des fluorures par les végétaux et le sol, à l'échelle d'une année en zone d'exposition élevée.

VALEURS THÉORIQUES	SCÉNARIO A	SCÉNARIO IRRIGATION	SCÉNARIO SPÉCULATIF
<i>Précipitations annuelles (L·m<sup>2</sup>)</i>	900	900	900
<i>Arrosage annuel (L·m<sup>2</sup>)</i>	0	300	0
<i>Absorption F par la prêle et le pâturin (µg·g<sup>-1</sup> P.S.)</i>	3 000	3 000	3 000
<i>Adsorption F par le terreau à jardin (µg·g<sup>-1</sup>)</i>	105	105	105
<i>Fluorures dissous dans l'eau de pluie (mg·L<sup>-1</sup>)</i>	20	15	35
<i>Épaisseur de sol (m)</i>	0,3	0,3	0,3
<i>Densité de la végétation (g·m<sup>-2</sup>)</i>	200	200	200
<i>Densité du terreau à jardin (kg·m<sup>-3</sup>)</i>	150	150	150
<i>Surface de traitement (m<sup>2</sup>)</i>	1	1	1
<i>Fluorures gazeux (µg·m<sup>-3</sup>)</i>	0,7	0,7	0,7
<b>POUR 1 AN ET 1 M<sup>2</sup></b>			
INTRANTS - F dissous (mg)	18 000	10 950	31 500
INTRANTS - F gazeux (mg)	368	368	368
F retenus par le sol (mg)	4 725	4 725	4 725
F retenus par les végétaux (mg)	600	600	600

Les précipitations reçues au Québec totalisent environ 900 mm par an (d'après les données d'Environnement Canada). C'est cette valeur qui sera considérée bien qu'à l'usine Laterrière, il fut remarqué en période estivale la présence de pluie locale, influencé par la fin du relief des Laurentides. Aussi, l'arrosage annuel est considéré pour une période de 4 mois, de mai à septembre, alors que les végétaux sont en croissance.

La rétention des fluorures par la végétation sera fonction de la capacité d'absorption de la végétation. Il est quantifié qu'à la fois la prêle et le pâturin ont la capacité d'absorber environ  $3\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\ \text{F}$  pour la période estivale, pour le niveau d'exposition élevé, d'après les analyses en fluorures dans le matériel végétal. Pour les racines, celles-ci ne sont pas considérées dans le modèle puisqu'elles ne participent que faiblement dans la rétention des fluorures et qu'une partie de ces fluorures est déplacée vers la partie aérienne.

Il est assez conservateur de considérer le terreau à jardin comme capable de fixer 75 % des fluorures présents dans le sol, le tout à partir des résultats du chapitre 3 concernant les isothermes d'adsorption de même que de la désorption. Une charge approximative de  $105\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  de fluorures retenus par ce sol est obtenue en y appliquant une rétention de 75 %, (tableau 4.8, fluorures totaux :  $(237 - 93) \cdot 0,75$ ), pour les parcelles expérimentales du niveau d'exposition élevée.

Les fluorures dissous mesurés dans l'eau de pluie sont utilisés pour établir les calculs de rétention. D'ailleurs, à la figure 4.5, il est démontré que l'accumulation des fluorures par la végétation était cohérente avec les fluorures retrouvés dans l'eau de pluie. Au niveau d'exposition élevée, les retombées en fluorures sont d'environ  $35\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{F}$  dans l'eau de pluie alors que la charge en fluorures mesurée dans l'eau du bassin de rétention de l'usine Laterrière est d'environ  $15\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{F}$ . Pour ce faire, trois scénarios seront établis en utilisant une pollution fluorée allant de  $15\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{F}$  à  $35\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{F}$ . Une valeur de  $20\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{F}$  est considérée au scénario A. C'est une valeur intermédiaire entre la charge de fluorures retrouvés au bassin de rétention et ceux mesurés au niveau d'exposition élevé. Le scénario irrigation simule un arrosage à partir de l'eau du bassin de rétention, dont la charge est d'environ  $15\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{F}$  en période estivale. Une valeur de  $35\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{F}$  est utilisé pour le scénario spéculatif, supposant que le dispositif soit tout près du lieu d'émission des fluorures.

L'épaisseur de sol est fixée à 30 cm. Cette valeur est similaire aux parcelles expérimentales de même qu'à l'expérience de simulation rapide de l'adsorption des fluorures par le sol (chapitre 2, section 2.2.2). Aussi, la densité de la végétation correspond

à celle mesurée à partir des parcelles expérimentales et à la fois le pâturin et la prêle ont obtenu une densité similaire, soit  $200 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ . Cette densité tient compte uniquement de la partie aérienne sachant que la partie racinaire est peu contributrice de l'absorption, particulièrement lorsque le sol fixe fortement les fluorures.

En dernier lieu, la surface de traitement est déterminée à l'échelle d'un mètre carré afin d'être facilement transposable à une surface supérieure. Annuellement, une charge en fluorures dissous est calculée, allant de  $13\ 500 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \text{ F}$  à  $31\ 500 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \text{ F}$ , selon chacun des scénarios. Aussi, les fluorures gazeux sont fixés arbitrairement à  $368 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \text{ F}$ . De plus, la quantité enlevée par la végétation est de  $600 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \text{ F}$  et de  $4\ 735 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \text{ F}$  pour le sol, à l'échelle d'une année. La capacité d'enlèvement des fluorures est :

- De 15 % à 43 % pour le terreau à jardin, établissant qu'il ne fixe que les fluorures dissous, selon les différents scénarios. Par contre, il est démontré que la végétation est capable d'absorber une certaine quantité des fluorures disponibles dans le sol, bien que le système racinaire n'a pas été considéré lors de cet exercice. Aussi, il est possible d'aller chercher un plus grand pourcentage d'enlèvement des fluorures ou pour le moins, d'augmenter la durée de vie du système de bio-traitement en augmentant l'épaisseur du sol. Il doit être considéré qu'après un certain nombre d'années, le sol sera saturé en fluorures. Pour maintenir l'enlèvement des fluorures dissous, il est nécessaire de remplacer ce sol par un nouveau terreau à jardin ;
- Une capacité d'enlèvement des fluorures gazeux supérieure à 100 % est obtenue pour la prêle et le pâturin, établissant que la végétation n'accumule que les fluorures gazeux. Toutefois, il est nécessaire de considérer que les végétaux ne sont efficaces que quelques mois par année, soit de mai à septembre. Autrement, la concentration des fluorures gazeux dans l'atmosphère n'est pas réduite, à moins qu'il n'y ait des précipitations (pluie et neige). Ces fluorures sont alors éventuellement mis en contact avec le sol.

Voilà l'importance d'avoir une combinaison de plantes et de sol afin de maximiser l'enlèvement des fluorures sous toutes ses formes ( $\text{HF}$ ,  $\text{F}^-$ , ...) pour lesquelles il est raisonnable de les rencontrer à proximité d'une aluminerie et ce, tout au long de l'année.

#### 4.6 SYNTHÈSE

Ce chapitre a permis d'évaluer à la fois la prise en charge des fluorures par des parcelles de matrice sols-plantes variables de même que l'impact de l'irrigation de parcelles via le bassin de rétention des eaux de lessivage de l'usine Laterrière. Il est mis en évidence que l'exposition de la végétation aux fluorures dépend fortement de la direction des vents dominants face à la source d'émission et beaucoup moins de la distance.

Les végétaux accumulent préférentiellement les fluorures gazeux car les fluorures dissous sont immobilisés par le sol, d'après la construction des matrices sol-plantes. Ceci est démontré par le traitement avec ou sans toit, celui-ci n'ayant pas eu d'effet sur l'accumulation des fluorures par la prêle et le pâturin.

Le terreau à jardin a maintenu sa capacité à adsorber les fluorures, par comparaison au chapitre 3. Toutefois, il est constaté qu'il y a peu de différence d'accumulation des fluorures totaux entre les niveaux d'exposition malgré l'importance de la pollution fluorée. Il n'y a pas eu de contribution nette de charge en aluminium total dans le sol, entre les niveaux d'exposition.

Aussi, il n'y a pas eu d'augmentation de la charge en fluorures et en aluminium dans le sol des six parcelles irriguées avec l'eau du bassin de rétention par rapport à celles recevant uniquement de l'eau potable (non fluorée). De plus, la végétation de ces six parcelles a accumulé de manière identique les fluorures entre les traitements.

Il est intéressant de constater que, en période estivale, il est possible d'atteindre une diminution de 15 % des fluorures dissous et 100 % des fluorures gazeux provenant de la pollution industrielle de l'aluminerie, selon le modèle théorique d'enlèvement des fluorures, fonction du terreau à jardin de même que de la prêle et du pâturin.

## **CHAPITRE V**

### **CONCLUSIONS**

Les études préliminaires ont permis de mieux comprendre le comportement du sol et de la végétation en présence de fluorures. Bien entendu, cette étude fut limitée à quelques sols et à une quarantaine d'espèces végétales alors qu'il existe une grande diversité de sols et de végétaux qui auraient tout aussi bien pu se prêter à cette étude. Néanmoins, les objectifs de recherche ont été largement atteints : il est vérifié le potentiel de croissance de plantes fourragères suite à une exposition à une eau d'arrosage fluorée ou à une pollution fluorée (objectifs 1.1, 1.2 et 1.3) ; et il est déterminé la capacité des sols à adsorber les fluorures à partir des simulations lente et rapide de même que des isothermes d'adsorption (objectifs 2.1, 2.2 et 2.3).

Le terreau à jardin est le sol qui s'est démarqué des autres sols étudiés. Il se décrit comme un sol organique par le fait qu'il est composé à plus de 20 % de matière organique. Il renferme les caractéristiques pour fixer efficacement les fluorures, de par sa charge en Mg, K, P et Al, sa granulométrie et son pH. À cela, il a aussi l'avantage que les éléments qui le composent favorisent la croissance de la végétation sans qu'il soit nécessaire d'ajouter des engrais. Il est évalué qu'il possède une capacité de fixer de 80 à 96 % les fluorures d'après l'analyse de la charge en fluorures des parcelles expérimentales. Aussi, il est suggéré que ce sol a la capacité de fixer irréversiblement les fluorures sur une période de 3 à 3,5 ans, à partir de la simulation rapide (chapitre 2), pour une pollution fluorée dans l'eau de ruissellement de  $35 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  F.

Les plantes terrestres peuvent accumuler les fluorures présents dans leur environnement sans pour autant montrer des signes de toxicité, bien que les fluorures ne soient pas un élément essentiel pour la croissance des végétaux puisqu'elles peuvent compléter leur cycle de vie en son absence (Weinstein, 1977). Des plantes terrestres prélevées sur des sites industriels ont d'ailleurs montré une grande capacité d'adaptation puisqu'aucune n'a montré des signes de toxicité en plus d'avoir absorbé des fluorures provenant de leur environnement. La principale voie d'entrée des fluorures sera fonction de sa source puisque les fluorures peuvent être absorbés par les plantes tant par les racines que la tige et les feuilles (Drury *et al.*, 1980). Néanmoins, les fluorures mesurés dans le matériel végétal semblent supérieurs dans la partie aérienne comparativement à la partie racinaire,

bien qu'un montage en hydroponie soit utilisé. Quant à l'aluminium, il est confirmé que sa voie d'entrée est au niveau racinaire tant et si bien que malgré une exposition de la partie aérienne, ce sont les racines qui accumulent significativement une plus grande charge d'aluminium.

En milieu industriel, les fluorures particulaires se déposent au sol, sur la végétation ou sur les bâtiments adjacents à la source d'émission. Lorsqu'il y a des précipitations, il se produit un lessivage par la pluie des fluorures non fixés. À cet effet, la charge en fluorures peut être relativement importante, selon l'abondance et l'intervalle entre les précipitations. De ce fait, il est intéressant d'avoir à la fois de la végétation et du sol pour prendre en charge tous ces fluorures dissous qui sont mis à disposition dans l'environnement.

Il serait tout à fait souhaitable d'aller de l'avant dans ce projet par la création de matrices sol-plante à grande échelle, étant donné le succès de la fixation des fluorures tant pour le sol que les végétaux (cf. tableau 5.1). La limitation d'espace asphalté est souhaitable pour le bénéfice de sols et de plantes. De plus, il pourrait être envisagé de détourner une partie l'eau du bassin de rétention de l'usine, avant que celle-ci ne soit dirigée à l'effluent. Un système d'arrosage pourrait être créé pour vaporiser de cette eau sur la végétation et faire en sorte que l'excédent d'eau soit récupéré et enfin dirigé vers l'effluent. Il est recommandé d'aller de l'avant et mettre à contribution, autant que possible, le terreau à jardin de même que la prêle et le pâturin pour limiter la dispersion des fluorures dans l'environnement. À ce sujet, le tableau 5.1 représente un résumé du pourcentage des fluorures et de l'aluminium pris en charge par le sol, la prêle et le pâturin, selon leur spéciation.

**TABLEAU 5.1** Évaluation de la proportion des fluorures totaux et de l'aluminium pris en charge par le terreau à jardin, la prêle et le pâturin.

MATRICE	PROPORTION DES	
	TYPE DE FLUORURES	FLUORURES TOTAUX
Prêle et pâturin	REtenus	REtenus
	Dissous et particulaires	> 80 %
	<i>Aérienne</i> Gazeux et particulaires	Élevé
<i>Racinaire</i>	Dissous	Négligeable

MATRICE	PROPORTION DE	
	TYPE D'ALUMINIUM	L'ALUMINIUM TOTAL
Prêle et pâturin	REtenu	REtenu
	Dissous et particulaires	Inconnu
	<i>Aérienne</i> Gazeux	Négligeable
<i>Racinaire</i>	Dissous	Variable

## RÉFÉRENCES

- AOAC., 1990. "Official methods of analysis of the AOAC international. Arlington."
- Arnesen A.K.M., 1997. "Availability of fluoride to plants grown in contaminated soils." *Plant and soil*, 191, p. 13-25.
- Baars A.J., H. Van Beek, T.J. Spierenburg, G.J. de Graaf, W.G. Beeftink, J. Nieuwenhuize, J. Boom et J.J. Pekelder, 1987. "Fluoride pollution in a salt marsh: movement between soil, vegetation and sheep." *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 39, p. 945-952.
- Barrow, N. J. et T. C. Shaw, 1982. "Effects of ionic strength and nature of the cation on the desorption of fluoride from soil." *Journal of soil science*, 33, p. 219-231.
- Bégin, L., J. Fortin et J. Caron, 2003. "Évaluation de la retardation de l'écoulement de l'fluorure dans des sols non saturés et non perturbés." *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 67, p. 1635-1646.
- Bégin, L., 2002. "Contribution à l'étude du transport et de l'accumulation des fluorures dans le sol." Québec, Université Laval. Thèse de doctorat, p. 114.
- Bénédict, H.M., J.M. Ross et W.W., 1964. "The disposition of atmospheric fluorides by vegetation." *Int. J. Air Wat. Poll.* Pergamon Press, 8, p. 279-289.
- Blakemore, J., 1978. "Fluoride deposition to grass swards under field conditions." PhD thesis, University of Newcastle Upon Tyne.

- Bonte, J., 1982. "Effects of air pollutants on flowering and fruiting." In: Unsworth, M.H. & Ormrod, D.P., ed. *Effects of gaseous air pollution in agriculture and horticulture*, London, Butterworth Scientific, pp. 207-223.
- Camargo J.A. et T.W. La Point, 1995. "Fluoride toxicity to aquatic life: a proposal of safe concentrations for five species of Palearctic freshwater invertebrates." *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 29, p. 159-163.
- Cooke J.A., M.S. Johnson et A.W. Davison, 1978. "Uptake and translocation of fluoride in *Helianthus annuus* L. grown in sand culture." *Fluoride* 11, p. 76-88.
- Craggs C et A.W. Davison, 1985. "The effect of simulated rainfall on grass fluoride concentrations." *Environmental pollution serie B* (9), p. 309-318.
- Dahiya S., A. Kaur et N. Jain, 2000. "Studies on defluoridation of water with *Eichhornia* plants." *Journal of environmental biology*, 21(4), p. 337-339.
- Davison, A.W., 1982. "Uptake, translocation, accumulation and forms of fluoride." *Veterinary and human toxic*, 24 (5), p. 385-385.
- Drury J.S., J.T. Ensminger, A.S. Hammons, J.W. Holleman, E.B. Lewis, E.L. Preston, C.R. Shriner et L.E. Towill, 1980. "Reviews of the environmental effects of pollutants: IX." *Fluoride*. National Technical Information Service , Ohio, 440p.
- Dumont-Frenette, G., 2003. "Bilan de masse de l'aluminium dans des mésocosmes." Centre de recherche et de développement Arvida, Alcan International Ltée, p. 87.
- Environment Canada, 1994. "Inorganic fluorides." Ottawa, Ontario, Environment Canada, Ecosystem Science and Evaluation Directorate, Eco-Health Branch.

Fédération européenne de biotechnologie, 1999. "Biotechnologie environnementale." EFB  
– Groupe de travail sur la perception des biotechnologies par le public. Mise au  
point 4, deuxième édition, p. 4.

Flühler, H., J. Polomski, et P. Blaser, 1982. "Retention and movement of fluoride in soils."  
J. environ. qual., 11, p. 461-468.

Fornasiero, R.B., 2001. "Phytotoxic effects of fluorides." Plant Science, 161, p. 979-985.

Fornasiero R.B., 2003. "Fluorides effects on *Hypericum perforatum* plants: first field  
observations." Plant Science, 165, p. 507-513.

Franzaring J., H. Hrenn, C. Schumm, A. Klumpp et A. Fangmeier, 2006. "Environmental  
monitoring of fluoride emissions using precipitation, dust plant and soil samples."  
Environmental pollution, p.1-8.

Garrec, J. P. et S. Chopin, 1983. "Mise en évidence d'un dégagement de fluor gazeux par  
les végétaux soumis à une pollution fluorée." Environmental pollution 30 (3), p.  
201-210.

Garrec, J. P. et N. Passera, 1980. "Uptake of particulate fluorides from an aluminium  
smelter by plants. Effects of humidity of the air." Fluoride, 13, p.105-117.

Garrec, J. P. et A. Vavasseur, 1977. "Distribution du fluor chez *Populus nigra* L. en zone  
polluée - mise en évidence d'une accumulation radiculaire." Eur. J. For. Path., 8, p.  
37-43.

Geebelen W., O. Bijnens, N. Claeys, E. Adriaenssens, S. Makkonen, A. Ruttens, R.  
Carleer, J. Yperman, H. Clijsters, T. Holopainen et J. Vangronsveld, 2005.  
"Transplanted lichens as biomonitor for atmospheric fluoride pollution near two

- fluoride point sources in Flanders (Belgium)." Belg. Journ. Bot., 138 (2), p. 141-151.
- Gibson, J.A.E., I.R. Willett et W.J. Bond, 1992. "The effects of sulphate and fluoride on the sorption of aluminium by an oxisol." Journal of soil science, 43, p. 429-439.
- Gilpin L. et A. Johnson, 1980. "Fluorine in agricultural soils of southeastern Pennsylvania." Soil Sci Soc Am J, 44, p. 255-258.
- Haidouti C., A. Chronopoulou et J. Chronopoulos, 1993. "Effects of fluoride emissions from industry on the fluoride concentration of soils and vegetation." Biochemical systematics and ecology, 21(2), p. 195-208.
- Holzhüter, G., K. Narayanan et T. Gerber, 2003. "Structure of silica in *Equisetum arvense*." Anal. Bioanal Chem, 376, p. 512-517.
- Hopkins, W.G., 2003. "Physiologie végétale." De Boeck, Bruxelles, 514 p.
- Jezierska-Madziar M. et P. Pinskiar, 2003. "Fluoride in common reeds (*Phragmites australis*) sampled from the old warta reservoirs near Lubon and Radzewice, Poland." Fluoride, 36(1), p. 21-24.
- Kabata-Pendias A. et H. Pendias, 1992. "Trace elements in soils and plants." Florida, CRC Press, pp. 365.
- Kabasakalis V. et A. Tsolaki, 1994. "Fluoride content of vegetables irrigated with water of high fluoride levels." Fresenius environmental bulletin, 3(6), p. 377-380.
- Kalinic N, J. Hrsak, V. Vadjic, Z. Lambasa-Belak et V. Mihelcic, 2005. "Fluoride content in soil and vegetation." Bull Environ Contam Toxicol, 75, p. 157-162.

Khandare A.L. et G.S. Rao, 2006. "Uptake of fluoride, aluminium and molybdenum by some vegetables from irrigation water." *J Hum Ecol*, 19(4), p. 283-288.

Kinnunen H., T. Holopainen, M. L. Räisänen et L. Kärenlampi, 2003. "Fluoride in birch leaves, ground vegetation, litter and humus in the surroundings of a fertilizer plant and apatite mine in Siilinjärvi, eastern Finland." *Boreal environment research*, 8, p. 185-192.

Kisman S, C. Charlot, S. Brun et J.C. Cabanis, 1983. "Migration du fluor chez Raphanus sativus." *Plant and soil*, 74, p. 417-429.

Kusa Z., W. Wardas, J. Sochacka et K. Pawlowska-Goral, 2004. "Fluoride accumulation in selected vegetables during their vegetation." *Polish Journal of Environmental Studies*, 13(1), p. 55-58.

Less, L.N., A. McGregor, L.H.P. Jones, D.W. Cowling et E.L. Leafe, 1975. "Fluoride uptake by gass from aluminium smelter fume." *International journal of environmental studies*, 7, p. 153-160.

Loganathan, P., M.J. Hedley, G.C. Wallace et A.H.C. Roberts, 2001. "Fluoride accumulation in pasture forages and soils following long-term applications of phosphorus fertilisers." *Environmental pollution*, 115, p. 275-282.

MacIntire W.H., A.J. Sterges et W.M. Shaw, 1955. "Fate and effects of hydrofluoric acid added to four tennessee soils in a 4-year lysimeter study." *J. Agric. Food. Chem.*, 3, p. 777-782.

MacLean D.C., K.S. Hansen et R.E. Schneider, 1992. "Amelioration of aluminium toxicity in wheat by fluoride." *New phytol.* 121, p. 81-88.

Mackowiak C.L., P.R. Grossl et B.G. Bugbee, 2003. "Plant and environment interactions: biogeochemistry of fluoride in a plant-solution system." *J Environ Qual* 32, p. 2230-2237.

Malde, M.K., R. Greiner-Simonsen, K. Julshamn et K. Bjorvatn, 2005. "Tealeaves may release or absorb fluoride, depending on the fluoride content water." *Science on the total environment*, XXX:XXX-XXX.

Miller, G.W., 1993. "The effect of fluoride on higher plants." *Fluoride* 26 (1), p. 3-22.

Munger, C., 2000. "Accumulation de l'aluminium par les plantes aquatiques : phytotraitement." Centre de recherche et de développement Arvida, Alcan International Ltée, 106 p.

Murray, F., 1983. "Fluoride retention by sandy soils." *Water, air, and soil pollution*, 20, p. 361-367 .

Murray, F., 1984. "Fluoride retention in highly leached disturbed soils." *Environmental pollution*, 7, p. 83-95.

Murray, F., 1985. "Cycling of fluoride in a mangrove community near a fluoride emission source." *Journal of applied ecology*, 22, p. 277-285.

Oelschläger W., 1971. "Fluoride uptake in soil and its depletion." *Fluoride* 4(2): 80-84 p.

Patterson, M., K.J. Reddy et R. Jackson, 2003. "Comparisons of two methods for analysis of fluoride in vegetation standard reference material." *Communication in soil science and plant analysis*, 34 (7 & 8), p. 1077-1082.

Peek, D.C. et V.V. Volk, 1985. "Fluoride sorption and desorption in soils." *Soil science society of America journal*, 49(3), p. 583-586.

Polomski J, H. Fluhler et P. Blaser, 1982. "Accumulation of airborne fluoride in soils." *J Environ Qual*, 11, p. 457-461.

Rai K., M. Agarwal, S. Dass et R. Shrivastav, 2007. "Diffuse mobility of fluoride in soil : some mechanistic aspects." *Communications in soils science and plant analysis*, 38, p. 57-68.

Ramade, F., 1979. "Écotoxicologie." Masson, Paris, 228 p.

Rao, N.C.R., 2003. "Fluoride and environment – A review." M.J. Bunch, M. Suresh and T. Vasantha Kumaran, eds., *Proceedings of the Third International Conference on Environment and Health*, Chennai, India, 15-17 december 2003, p. 386-399.

Ruan, J., L. Ma, Y. Shi et W. Han, 2004. "The impact of pH and calcium on the uptake of fluoride by tea plants (*Camellia sinensis* L.)." *Annals of botany*, 93, p. 97-105.

Sansoulet, J., 2007. "Transfert d'eau et des ions potassium et nitrate dans un sol à capacité d'échange anionique sous un couvert redistributeur de la pluie." Thèse de doctorat, Institut national agronomique Paris Grignon, Montpellier, 167 p.

Sinha S., R. Saxena et S. Singh, 2000. "Fluoride removal from water by *Hydrilla verticillata* (L.f.) Royle and its toxic effects." *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 65, p. 683-690.

Stevens D.P., M.J. McLaughlin et A.M. Alston, 1997. "Phytotoxicity of the aluminium-fluoride complexes and their uptake from solution culture by *Avena sativa* and *Lycopersicon esculentum*." *Plant Soil*, 192, p. 81-93.

- Stevens D.P, M.J. McLaughlin et A.M. Alston, 1998. "Phytotoxicity of the fluoride ion and its uptake from solution culture by *Avena sativa* and *Lycopersicon esculentum*." *Plant and soil*, 200, p. 119-129.
- Takmaz-Nisancioglu S. et A.W. Davison, 1988. "Effects of aluminium on fluoride uptake by plants." *New phytol* 109, p. 149-155.
- Treshow, M., F.K. Andersen, F. Harner, 1967. "Responses of Douglas-Fir to elevated atmospheric fluorides." *For. Sci.*, 13, p. 114-120.
- Treshow, M. et F.M. Harner, 1968. "Growth responses of Pinto bean and alfalfa to sub-lethal fluoride concentrations." *Can. J. Bot.*, 46, p. 1207-1210.
- Treshow, M., 1971. "Fluorides as air pollutants affecting plants." *Annual review of phytopathology*, 9, p. 21-42.
- van Beuzekom, B. et A. Arundel, 2006. OECD biotechnologies statistics. Organisation for Economic Co-operation and Development report, p.157.
- van der Eerden, L.J., 1991. "Fluoride content in grass as related to atmospheric fluoride concentrations: a simplified predictive model." *Agriculture, ecosystems and environment*, 37, p. 257-273.
- Vijan, N et B. Alder, 1984. "Determination of fluoride in vegetation by ion-selective electrode." *American laboratory*, 16 (12), p.16-24.
- Vike E., 1999. "Air-pollutant dispersal patterns and vegetation damage in the vicinity of three aluminium smelters in Norway." *The science of the total environment*, 236, p. 75-90.

Villa, A.E., 1979. "Rapid method for determining fluoride in vegetation using an ion-selective electrode." *Analyst*, 104, p. 545-551.

Weinstein, L. H., 1977. "Fluoride and plant life." *Journal of occupational medicine*, 19, p. 49-78.

Weinstein, L.H. et R. Alsher-Herman, 1982. "Physiological responses of plants to fluorine." In: Unsworth, M.H. & Ormrod, D.P., ed. *Effects of gaseous air pollution in agriculture and horticulture*, *London*, Butterworth Scientific, pp. 139-167.

Zhang, G.Y., X.N. Zhang et T.R. Yu, 1987. "Adsorption of sulphate and fluoride by variable charge soils." *Journal of soil science*, 38, p.29-38.

#### RÉFÉRENCES INTERNET

Centre d'expertise en analyse environnementale (CEAEQ), Ministère du Développement durable et des Parcs, Gouvernement du Québec, 2004.

<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/>

Water quality fact sheet : Fluoride. British geological survey, Water aid, janvier 2003.

<http://www.wateraid.org>

Développement durable, Environnement et Parcs, Gouvernement du Québec, 2002.

<http://www.mddep.gouv.ca/eau/>

Environnement Canada, Gouvernement du Canada, 2005.

<http://www.ec.gc.ca/pluiesacides/acidfact.html>

Glossaire des termes de la science des sols. Direction de la recherche – ministère de l'agriculture du Canada, 1976.

<http://res.agr.ca/siscan/publications/manuals/glossaire.pdf>

IUPAC, 1997. "Compendium of Chemical Terminology, 2<sup>nd</sup> ed. (the "Gold Book")." Compiled by A.D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 120 p. Original PDF version (may be out of date):  
<http://www.iupac.org/goldbook/P04446.pdf>

International programme on chemical safety (IPCS), 1984. "Fluorine and fluoride: EHC 36." World Health Organization, Geneva.  
<http://www.inchem.org>

International programme on chemical safety (IPCS), 2008. "Fluorides: EHC 227." World Health Organization, Geneva.  
<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc227.htm>

## ANNEXE 1

Revue de la littérature sur l'accumulation des fluorures par la végétation, exprimée par poids sec.

VÉGÉTAUX	Accumulation F	Remarques	Références
<i>Potamogeton foliosus</i> (Potamogeton)	1 400 à 1 500 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.	Valeur de récupération de la méthode de 32 %	Analyse des fluorures 2002 par l'INRS-ETE
<i>Myriophyllum exalt.</i> (Myriophylle)	1 900 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.		
<i>Lolium multiflorum</i> (Ivraie multiflore)	50 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.	Sol très pollué	Arnesen, 1997
<i>Trifolium repens</i> (Trèfle rampant)	> 30 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.	Sol moyennement pollué	
<i>Aster tripolium</i> (Aster maritime)	30 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.		
<i>Puccinellia maritima</i> (Puccinellie maritime)	90 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.	Sol (80 à 140 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.)	Baars <i>et al.</i> , 1987
<i>Elymus pycnanthus</i> (Chiendent littoral)	25 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.	Eau (1,5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	
<i>Festuca rubra</i> (Fétuque rouge)	50 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.		
<i>Helianthus annuus</i> (Tournesol) Racine	4 000 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.	Solution fluorée $2\cdot10^{-4} \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Cooke <i>et al.</i> , 1978
<i>Lolium perenne</i> (Ivraie vivace)	100 à 400 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.	Beaucoup de variabilité	Craggs and Davison, 1985
<i>Dactylis glomerata</i> (Dactyle aggloméré)			
<i>Eichhornia</i> sp. (Jacynthe d'eau)	Retient 62 % des fluorures Retient 25 % des fluorures	Soln. fluorée à 2,5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Soln. fluorée à 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Dahiya <i>et al.</i> , 2000
<i>Parmelia sulcata</i> (Lichen foliacé)	150 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.	Après 12 mois	Geebelen <i>et al.</i> , 2005
<i>Phlomis fructosa</i> (Sauge de jérusalem)	600 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.	Sans symptôme	
<i>Verbascum undulatum</i> (Molène ondulé)	450 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.	Sol (800 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.)	Haiouti <i>et al.</i> , 1993

<i>Cistus salvifolus</i> (Ciste à feuille de sauge)	450 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.		
<i>Phragmites australis</i> (Roseau commun)	200 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ *	Réserve pollué	
Racine	200 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ *	Eau (7 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ F)	Jeziarska-Madziar <i>et al.</i> , 2003
Tige	40 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ *	Sol (18 600 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.)	
Feuilles	50 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ *		
<b>Tomates, poivrons, aubergines</b>			
Feuilles		Eau (1,1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ F)	Kabasakalis and Tsolaki, 1994
Fruits	10 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.		
	5 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.		
<b>Pin et olivier</b>	2 à 20 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.	Sol (20 à 500 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.)	Kalinic <i>et al.</i> , 2005
<b>Épinards</b>	2 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.		
<b>Amaranthes</b>	20 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.		
<b>Choux</b>			
<b>Okra</b>	0,20 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.	Eau (10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ F)	Khandare and Rao, 2006
<b>Tomates</b>	0,40 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.		
	0,20 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.		
<b>Bouleau (feuilles)</b>	5 à 45 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.	Émissions provenant	
<b>Végétation au sol</b>	40 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.	d'une usine de fertilisant	Kinnunen <i>et al.</i> , 2003
<b>Raphanus sativus</b> (Radis noir)	50 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.	Expérience en bacs sous	
Racines	125 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.	serre, après 40 j de culture	Kisman <i>et al.</i> , 1983
Radis	125 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.	(terreau + eau + F <sup>-</sup> )	
Feuilles			
<b>Beta vulgaris</b> (Betterave)	30 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.		
<b>Brassica oleracea</b> (Chou)	20 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.	Accumulation maximale	Kusa <i>et al.</i> , 2004
<b>Apium graveolens</b> (Céleri)	30 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.		
<b>Herbage</b>	< 10 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.		Loganathan <i>et al.</i> , 2001
<b>Riz</b>			
Tige	400 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.	Traitement 2,0 mM F	Mackowiak <i>et al.</i> , 2003
Racine	3 250 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.		
<b>Tea sp. (Thé)</b>	100 à 625 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.	Différentes sortes de thé	Malde <i>et al.</i> , 2005
<b>Avicennia marina</b> (Palétivier gris)			
Feuilles	600 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.	Situé à Kooragang Island	Murray, 1985
Petites branches	100 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.		
Grandes branches	50 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.		

\* Poids frais

Tronc	6 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.		
Patates	0,2 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.	Fertilisation du sol avec	
Tubercules	1,2 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.	phosphate	Oelschläger, 1971
Feuilles			
<b>Betteraves</b>			
Tubercules	0,2 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.	Sol (8-16 $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ F)	
Feuilles	1,0 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.		
<i>Camellia sinensis</i> (Caméllia chinois)	100 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.	pH 5,5	Ruan <i>et al.</i> , 2004
	800 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.	[CaO] = 0	
<i>Hydrilla verticillata</i> (Hydrille verticulé)	1 900 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.	20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , exposition 7 j > 40 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , toxicité	Sinha <i>et al.</i> , 2000
<i>Avena sativa</i> (Avoine)	Tolérante		
<i>Lycopersicon esculentum</i> (Tomate)	Nécroses des feuilles	Solution (30 à 50 mg F <sup>-</sup> )	Stevens <i>et al.</i> , 1998
<i>Phaseolus vulgaris</i> (Haricot)			
Racines	310 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.		
1ère feuille	80 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.	10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ NaF	Takmaz-Nisancioglu and Davison, 1988
2ième feuille	60 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.		
3ième feuille	10 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.		
<i>Betula pubescens</i> (Bouleau pubescent)	2 400 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.	Zone exposée	Vike, 1999
<i>Sorbus aucuparia</i> (Sorbier des oiseaux)	2 200 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ P.S.		