

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

**Évaluation de la mobilité des contaminants dans des mélanges réactifs des
filères de traitement du DMA ferrifère au laboratoire et sur le terrain**

MAROUEN JOUINI

Département de génies civil, géologique et des mines

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiae Doctor*

Génie minéral

Décembre 2019

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Cette thèse intitulée:

Évaluation de la mobilité des contaminants dans des mélanges réactifs des filières de traitement du DMA ferrifère au laboratoire et sur le terrain

présentée par Marouen **JOUINI**

en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophie Doctor*

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

Isabelle DEMERS, présidente

Carmen Mihaela NECULITA, membre et directrice de recherche

Mostafa BENZAAZOUA, membre et codirecteur de recherche

Thomas GENTY, membre et codirecteur de recherche

Lucie COUDERT, membre

Sidney OMELON, membre externe

DÉDICACE

À mes parents Ahmed et Samira,

À mon frère Nizar,

À ma nièce Tasnim,

À toute ma famille et ami(e)s.

Et dis : « Ô mon Seigneur, accroît mes connaissances ! »

Être riche, ce n'est pas ce que nous avons, mais plutôt ce que nous donnons.

REMERCIEMENTS

À première vue, je suis reconnaissant à Dieu de la bonne santé pour mener à bien les travaux et la rédaction de cette thèse.

Tout d'abord, je voudrais exprimer ma sincère gratitude à mon directeur de recherche, Prof. Carmen Mihaela Neculita, pour son soutien continu durant mes études, pour sa patience, sa motivation et son immense savoir. Ses conseils m'ont aidé tout au long de la recherche et de la rédaction de cette thèse. Ton leadership et ton exemple m'ont aidé à développer mon potentiel. Les connaissances que tu m'as transmises ont été un atout majeur tout au long de mes études. Merci pour tes mots d'encouragement et ton support. Parfois, il peut être difficile de trouver les vrais mots pour dire à quelqu'un qui compte beaucoup pour toi, je resterai pour toujours reconnaissant!

Je remercie également mes codirecteurs, le Prof. Mostafa Benzaazoua et le Dr. Thomas Genty, pour l'aide incessante, pour leurs disponibilités (surtout pour la correction des deux derniers articles), les précieux conseils, leurs suggestions et leurs commentaires constructifs qui m'ont permis d'améliorer les différents aspects du travail et de bien poursuivre ce projet. Sans leur précieux support, il serait impossible de mener cette recherche.

Je suis également reconnaissant au personnel universitaire qui m'ont fourni de nombreuses informations et orientations professionnelles et qui m'ont beaucoup appris sur la recherche scientifique. Je remercie aussi tous les membres de l'équipe technique de l'URSTM qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce projet, qui m'ont fourni l'opportunité de rejoindre leur équipe et qui m'ont donné accès aux laboratoires et aux installations de recherche. C'était fantastique de pouvoir travailler la majorité de mes recherches dans vos laboratoires!

Mes sincères remerciements vont également aux membres de jury qui ont accepté de considérer ce travail de recherche: l'évaluateur externe Sidney Omelon et l'évaluateur interne Lucie Coudert. Également, un grand merci à mon enseignante Isabelle Demers pour présider le jury.

Je suis reconnaissant à tous ceux avec qui j'ai eu le plaisir de travailler pendant leurs projets et plus particulièrement Koly, Mouna Ettoumi, Thana, Adama, Quentin et Mathilde. Je ne peux pas vous dire combien j'ai apprécié travailler avec vous, même si c'était pendant une courte période.

À mes coaches de vie, mes parents Ahmed et Samira dont l'amour et les conseils sont avec moi dans tout ce que je poursuis: parce que je vous dois tout, merci beaucoup! Je leur dédie tout

spécialement ce travail de thèse. Je voudrais également remercier mon frère Nizar, sa femme Marwa, leur merveilleuse fille Tasnim qui fournit une inspiration sans fin et toute ma famille de m'avoir soutenu spirituellement tout au long de la réalisation de cette thèse et tout au long de mon parcours. Particulièrement, je souhaite remercier mes grands-parents qui étaient toujours intéressés, encourageants et enthousiastes: ils ont toujours voulu savoir ce que je faisais et comment je procédais, même s'il est probable qu'ils n'ont jamais totalement compris de quoi il s'agissait. Malgré la distance et le décalage horaire, ils étaient toujours présents.

Mes sincères remerciements vont également à « mes plus qu'amis » Rayen, Mohamed-Ali, Cherif, Ahmad Gmar, Jamel, Rihem, Rachid, Youssef, Najem, Wassim, Nader et Fedi, j'ai vraiment eu la chance de vous avoir dans ma vie. Merci pour tout le plaisir que nous avons eu au cours de ces dernières années.

Je souhaite remercier mes collèguami(e)s Housseem, Abdelatif, Nourdine, Mohamed Edhabi, Reagan, Khadija, Ibrahima, Mohamed Bini, Drissa, Takoua, Christelle, Hassane, Mohamed Cissé, Hamza, Mutaz, Hicham, Patrick, Tomy, Assif, Marie-Pier, Marlène, Bryce, Nor el Houda, Chloé, Abdelsamad pour toutes les discussions stimulantes.

Je voudrais aussi remercier « mes amis pour la vie » en Tunisie: Mohamed Jouini, Noura et Noura, Ghassen, Anis, Mohamed Amine, Meher, Moez G., Mokhtar, Wissem, Naser, Ahmed Najjar, Nadia, Moez E., Jawher, Borhen « loin des yeux, près du cœur ».

Je tiens particulièrement à remercier mes amis que j'ai rencontré ici, à Québec: Marwa, Mouna Gmar, Imen, Hassan le tunisien et Hassan l'algérien, Karima, Meriem, Yousra, Mayssa, Mostafa, Oussema, Asma, Abdelsamii, Ridha, Hafedh, Abdelmajid, Faker, Yosri, Ashref, Farid, Mehdi, Yasmine etc. Je m'excuse auprès de ceux et celles que je n'ai pas cités leurs noms, mais sachez bien que vous êtes toujours dans mes pensées.

Merci pour vos encouragements! Je resterai pour toujours reconnaissant!

AVANT-PROPOS

Dans le cadre des travaux de recherche accomplis durant cette thèse, l'ensemble des connaissances acquises a été valorisé sous forme de publications dans des revues scientifiques et des conférences avec comité de lecture ainsi qu'à travers des présentations dans des conférences nationales et internationales et des symposiums scientifiques.

Cette thèse est présentée sous forme d'articles scientifiques. Les articles concernés sont les chapitres 3, 4, 5, 6, 7 et 8, rédigés en anglais, selon les exigences des revues et des conférences (avec comité de lecture), tandis que le reste de la thèse est rédigé en français.

Je suis le premier auteur de ces articles et mon directeur de thèse, Carmen Mihaela Neculita, ainsi que mes codirecteurs, Mostafa Benzaazoua et Thomas Genty, sont les coauteurs des articles. Je mentionne également que Tsiverihasina V. Rakotonimaro fait partie des coauteurs des deux publications, en raison du lien étroit avec ses travaux de thèse de doctorat [A4] et [A5] et de son implication dans la rédaction et la publication de ces deux articles en référence.

L'ensemble de ces réalisations est détaillé ci-dessous.

Articles publiés et/ou acceptés et/ou soumis dans une revue avec comité de lecture

[A1] **Jouini, M.**, Benzaazoua, M., Neculita, C.M., Genty, T. (2019) Performances of stabilization/solidification process of acid mine drainage passive treatment residues: Assessment of the environmental and mechanical behaviors. *Journal of Environmental Management* (soumis le 15/11/2019).

[A2] **Jouini, M.**, Neculita, C.M., Genty, T., Benzaazoua, M. (2020) Environmental behavior of metal-rich residues from the passive treatment of acid mine drainage. *Science of the Total Environment* 712, 136541 (<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136541>).

[A3] **Jouini, M.**, Neculita, C.M., Genty, T., Benzaazoua, M. (2020) Freezing/thawing effects on geochemical behaviour of residues from Fe-AMD passive treatment. *Journal of Water Process Engineering* 33, 101087 (<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101087>).

[A4] **Jouini, M.**, Rakotonimaro, T.V., Neculita, C.M., Genty, T., Benzaazoua, M. (2019) Prediction of the environmental behavior of residues from the passive treatment of acid mine drainage. *Applied Geochemistry* 110, 104421 (<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104421>).

[A5] **Jouini, M.**, Rakotonimaro, T.V., Neculita, C.M., Genty, T., Benzaazoua, M. (2019) Stability of metal-rich residues from laboratory multi-step treatment system for ferriferous acid mine drainage. *Environmental Science and Pollution Research* 26 (35), 35588–35601 (<https://doi.org/10.1007/s11356-019-04608-1>).

Articles acceptés pour conférence avec comité de lecture

[AC1] **Jouini, M.**, Neculita, C.M., Genty, T., Benzaazoua, M. (2019) Environmental assessment of residues from multi-step passive treatment of Fe-AMD: Field case study of the Lorraine mine site, QC, Canada. In: *Proceedings of Tailings and Mine Waste*, Vancouver, BC, Canada, November 17-20.

Présentations de conférences

[C1] **Jouini, M.**, Neculita, C.M., Genty, T., Benzaazoua, M. (2019) Environmental assessment of residues from field multi-step passive treatment of Fe-AMD: Case study of the Lorraine mine site, QC, Canada. In: *Proceedings of Tailings and Mine Waste*, Vancouver, BC, Canada, November 17-20.

[C2] **Jouini, M.**, Rakotonimaro, T.V., Benzaazoua, M., Genty, T., Neculita, C.M. (2018) Stability of metal-rich solids from laboratory multi-step treatment system for ferriferous acid mine drainage. In: *Proceedings of the 6th International Conference on Sustainable Solid Waste Management*, Naxos Island, Greece, June 13–16.

Présentation de posters

[P1] **Jouini, M.**, Rakotonimaro, T.V., Neculita, C.M., Benzaazoua, M., Genty, T. (2018) Stabilité des solides riches en métaux provenant de deux filières de traitement du drainage minier acide ferrifère. Le 6^{ème} Symposium sur l'Environnement et les Mines, Rouyn-Noranda, 17-20 Juin.

Présentation de séminaires

[S1] **Jouini, M.**, Neculita, C.M., Benzaazoua, M., Genty, T. (2019) Évaluation du comportement environnemental des résidus du traitement passif du DMA. Colloque IRME, UQAT, Rouyn-Noranda, QC, 20 septembre.

[S2] **Jouini, M.**, Neculita, C.M., Benzaazoua, M., Genty, T. (2017) Évaluation de la mobilité des métaux dans des mélanges réactifs des filières de traitement du DMA ferrifère au laboratoire et sur le terrain. Séminaire Enviromine, IRME-UQAT, Rouyn-Noranda, QC, 5 Octobre.

Au cours de mes études de doctorat, j'ai également contribué à la réalisation d'autres travaux dans des projets qui visent le traitement des effluents contaminés par l'arsenic via des procédés d'oxydation avancée, l'amélioration de la déshydratation des boues de traitement des matériaux en suspension provenant du traitement de phosphate par le procédé de floculation-décantation et la valorisation des résidus miniers de phosphates. Ces travaux dirigés ont donné lieu à la participation de la rédaction des articles scientifiques et des présentations de posters.

La liste de ces contributions est présentée ci-dessous :

Articles publiés et/ou acceptés et/ou soumis dans une revue avec comité de lecture

[A6] Ettoumi, M., **Jouini, M.**, Neculita, C.M., Bouhlel, S., Coudert, L., Taha, Y., Benzaazoua, M., (2020) Valorization of phosphate treatment sludge from Tunisian mining basin (Gafsa, Kef Shfeir). Journal of Cleaner Production (en soumission).

[A7] Ettoumi, M., **Jouini, M.**, Neculita, C.M., Bouhlel, S., Coudert, L., Haouech, I., Benzaazoua, M. (2020) Characterization of Kef Shfeir phosphate sludge (Gafsa, Tunisia) and optimization of its dewatering. Journal of Environmental Management 254, 109801 (<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109801>)

Présentation de posters

[P2] Saffar, T., **Jouini, M.**, Coudert, L., Neculita, C.M. (2018) Efficacité des ferrates solides pour le traitement de l'As (III) dans un effluent synthétique fortement contaminé. Congrès Québec Mines + Énergie, Québec, QC, Canada, 19-22 Novembre.

[P3] Ettoumi, M., Bouhlel, S., **Jouini, M.**, Neculita, C.M., Coudert, L., Haouech, I., Benzaazoua, M. (2018) Characterization of phosphate sludge at CPG (Gafsa, Tunisia) and optimization of its densification process. International Conference for Research on Phosphates and Derivatives, Benguerir, Morocco, November 12-13.

RÉSUMÉ

Le drainage minier acide (DMA), caractérisé par un faible pH et des fortes concentrations en métaux et en sulfates, est considéré comme un problème mondial ayant des impacts environnementaux et écologiques majeurs. Il est généré par l'oxydation des sulfures métalliques (ex. pyrite and pyrrhotite) en présence d'eau et d'oxygène. Sur les sites miniers abandonnés, les systèmes de traitement passifs, qui sont des processus d'atténuation pseudo-naturels, sont préférés pour traiter le DMA ferrifère (Fe-DMA) ou fortement contaminé en fer (>500 mg/L), étant donné qu'ils offrent la possibilité de réutiliser des matériaux à faible coût (tels que les déchets industriels), consomment moins d'énergie et améliorent la qualité du DMA. Néanmoins, comme le cas des systèmes de traitement actifs, les systèmes de traitement passifs génèrent des quantités non-négligeables de résidus riches en métaux. Une fois excavés, ces résidus présentent une stabilité chimique variée et qui reste difficile à prédire, puisqu'elle dépend de la qualité du DMA traité et de la technologie de traitement utilisée. Ainsi, afin d'assurer une bonne gestion de ces résidus conformément aux lois et réglementation, l'étude au cas par cas demeure souvent nécessaire pour limiter la mobilisation potentielle des contaminants.

Dans ce contexte, les principaux objectifs de la thèse sont les suivants : (1) évaluer la mobilité des contaminants dans les résidus post-traitement collectés dans une filière du traitement du Fe-DMA au laboratoire; (2) évaluer la mobilité des contaminants dans les résidus post-traitement collectés dans une filière de traitement du Fe-DMA installée sur le terrain (site Lorraine); et (3) évaluer la performance du traitement par stabilisation/solidification comme mode de gestion durable pour les résidus post-traitement de la filière de terrain. Afin d'atteindre ces objectifs, l'approche méthodologique adoptée consistait à échantillonner tout d'abord les résidus des deux filières de traitement, et ensuite les caractériser pour leurs paramètres physicochimiques et minéralogiques. Par la suite, des tests de lixiviation et essais cinétiques ont été réalisés afin d'évaluer la mobilité potentielle des contaminants et statuer sur la stabilité des résidus post-traitement. Finalement, les résidus post-traitement de la filière sur terrain ont fait l'objet d'un traitement par stabilisation/solidification. Afin de tester la performance de ce mode de gestion, les résidus traités ont été caractérisés pour leur minéralogie et ont subi des tests de lixiviation statique et semi-dynamique pour l'évaluation de leur comportement environnemental.

La revue de littérature réalisée a permis de statuer sur le fait que, malgré l'abondance des études portant sur le traitement passif du Fe-DMA, très peu d'études ont évalué le potentiel de mobilité des contaminants en provenance de ces systèmes de traitement. Également, en fonction de la qualité du DMA traité et de la technologie de traitement utilisée (chimique et/ou biochimique), les résidus présentaient une stabilité chimique variable. Ainsi, la revue de littérature a permis de faire ressortir que la compréhension des mécanismes et des processus qui contrôlent l'enlèvement des métaux et des sulfates sont nécessaires pour mieux comprendre et prédire la mobilité des contaminants. Toutefois, ces mécanismes n'ont pas été bien abordés. Par ailleurs, le comportement géochimique des résidus sous les différentes conditions d'altération (cycles mouillage/séchage et cycles gel/dégel) n'a pas été abordé dans la littérature. Également, les travaux disponibles n'ont pas été effectués pour traiter les boues des systèmes passifs du traitement du DMA.

Dans ce but, la première étape consistait à échantillonner les résidus post-traitement provenant de trois unités constituant la filière de traitement du Fe-DMA au laboratoire: une unité de prétraitement du Fe (CB50), une unité de traitement des sulfates (RPB) et une unité de polissage (C50). La caractérisation physicochimique (pH de la pâte, humidité et teneurs en métaux, en carbone organique, en carbone inorganique, en soufre, etc.) et minéralogique (DRX, MEB-EDS et XPS) a été réalisée. Des essais de lixiviation statique en batch unique (TCLP) et en batch parallèle (essais de lixiviation à pH-dépendant) ont également été réalisés afin d'évaluer le potentiel de lixiviation des contaminants. Des essais cinétiques en minicellules d'altération sous des cycles mouillage/séchage et gel/dégel ont été ensuite réalisés pour évaluer le comportement environnemental et géochimique de ces résidus post-traitement. Les résultats ont montré que tous les résidus avaient un potentiel de neutralisation résiduel élevé, alors que des concentrations importantes en métaux ont été trouvées dans les résidus de l'unité de prétraitement CB50 (ex. Fe, Al, Mn etc.), tel qu'attendu. Le Fe était précipité sous forme d'oxy-hydroxydes (goethite, hématite et magnétite) et les sulfates étaient retenus sous forme de soufre natif et de gypse. Basé sur les résultats du test TCLP, tous les résidus ont été classés comme non-dangereux selon les valeurs limites définies par l'USEPA. Cependant, les résultats du test de lixiviation à pH-dépendant ont montré que tout contact avec un milieu acide (<7) ou basique (>8) doit être évité afin de limiter la lixiviation potentielle des métaux et, par conséquent, un stockage à pH neutre à faiblement basique a été recommandé. Par ailleurs, une génération possible de drainage minier neutre, avec des concentrations élevées en métaux (ex. Ba, Ni, Cu, Mn et Zn) pourrait se produire à partir de tous

les résidus à la suite des altérations durant l'essai cinétique. Également, les cycles gel/dégel ont montré que la lixiviation des métaux et des sulfates était beaucoup plus élevée par rapport aux cycles mouillage/séchage. Ceci pourrait renforcer la mobilité des contaminants une fois que les résidus sont déposés en surface.

La deuxième étape du projet consistait à échantillonner les résidus post-traitement provenant de trois unités constituant la filière de traitement du Fe-DMA installée sur le site minier Lorraine: une unité de neutralisation de l'acidité et de précipitation partielle des métaux (RPB1), une unité de traitement de traitement du Fe (CB) et une unité de polissage (RPB2). De la caractérisation physicochimique et minéralogique, des essais de lixiviation statique en batch unique et en batch parallèle, comme pour le cas des solides de la filière au laboratoire, ainsi que des essais cinétiques (en mini-colonne) ont été réalisés afin d'évaluer le potentiel de lixiviation des contaminants et le comportement géochimique des résidus post-traitement. Également, des calculs de l'équilibre thermodynamique ont été aussi réalisés sur les échantillons d'eaux provenant des piézomètres installés dans chaque unité de traitement pour évaluer l'occurrence de la présence de précipités métalliques ainsi que leurs formes (ex. carbonates, oxides, hydroxydes, sulfures, etc.). Les résultats ont montré que les résidus CB avaient un potentiel de neutralisation élevé par rapport aux autres résidus. Également, tous les résidus post-traitement avaient des teneurs élevées en métaux (surtout Fe). La modélisation géochimique a suggéré que le Fe pourrait être précipité sous la forme d'oxydes, d'hydroxydes, d'oxy-hydroxydes, d'hydroxysulfates et de sulfures. Comme pour le cas des résidus post-traitement de la filière au laboratoire, les résultats de la caractérisation minéralogique ont montré que le Fe se trouvait sous forme d'oxy-hydroxydes (goethite, hématite et magnétite), alors que les sulfates se trouvaient sous la forme de soufre natif et de gypse. Les résultats du test TCLP ont montré que tous les résidus étaient classés comme non-dangereux. Également, les résultats de l'essai de lixiviation à pH-dépendant ont indiqué que tous les résidus étaient considérés comme lixiviables en contact avec le milieu acide ou alcalin et un stockage approprié à pH neutre à faiblement basique pourrait être considéré afin de limiter la mobilité des métaux. Quant à eux, les résultats des essais cinétiques ont montré que les résidus RPB2 ont généré un DMA avec de fortes concentrations en métaux (surtout Fe) et en sulfates, tandis que les résidus RPB1 et CB ont généré un drainage minier neutre avec des concentrations élevées en certains métaux (ex. Mn, Ni, Zn, etc.).

La troisième étape du projet consistait à traiter par stabilisation/solidification les résidus en provenance de la filière de traitement sur le terrain. Pour ce faire, trois types de liants ont été testés : le ciment Portland vs liants mélangés à base du ciment Portland avec des additifs pouzzolaniques tels que les scories et les cendres volantes type C. Les solides traités par stabilisation/solidification ont été caractérisés du point de vue minéralogique par DRX, MEB-EDS, FTIR et ATG afin de déterminer les produits de la réaction d'hydratation du ciment. L'efficacité du traitement par stabilisation/solidification des résidus a été évaluée par une caractérisation mécanique (test de compression uniaxial), ainsi que des tests de lixiviation statique (TCLP, SPLP et CTEU-9) et semi-dynamique (test de lixiviation sur les monolithes). Les résultats ont montré que les phases calcium-silicates-hydrates (C-S-H), les phases calcium-aluminium-silicates-hydrates (C-A-S-H), le monosulfoaluminate et la portlandite étaient les principaux produits d'hydratation dans tous les résidus traités. Les résultats du comportement mécanique ont montré que tous les résidus traités respectaient les limites de l'USEPA pour l'enfouissement. Par ailleurs, bien que les tests de lixiviation statique aient indiqué qu'une concentration élevée en Ba ($> 1\text{mg/L}$) pouvait être libérée de tous les résidus traités, les résultats du test de lixiviation sur les monolithes ont montré que la concentration en Ba était faible ($< 1\text{mg/L}$) dans les lixiviats provenant des résidus traités à base de ciment Portland tout seul ou combiné avec les scories. En outre, les concentrations de tous les métaux dans les lixiviats des échantillons stabilisés étaient inférieures aux limites fixées par l'USEPA pour leur enfouissement ou leur élimination dans les sites de décharge des déchets non-dangereux. Généralement, le traitement par stabilisation/solidification avec le liant ciment Portland a donné les meilleures performances en termes de développement de la résistance à la compression et d'immobilisation des contaminants.

Le présent projet a donc permis d'approfondir les connaissances liées aux mécanismes de rétention des contaminants (métaux et sulfates) et à la stabilité chimique des résidus issus des systèmes de traitement passif du DMA. L'intégration du traitement par stabilisation/solidification des résidus comme mode de gestion durable, qui a été proposé dans cette étude, constitue également un apport scientifique novateur. Enfin, les connaissances et les approches méthodologiques acquises durant cette étude pourraient être applicables à d'autres résidus post-traitement pour mieux anticiper leur comportement, devenir et gestion.

Mots clés : drainage minier acide, traitement passif, résidus post-traitement, essais de lixiviation, essais cinétiques, gel/dégel, gestion des rejets, stabilisation/solidification.

ABSTRACT

Acid mine drainage (AMD), characterized by low pH and high concentrations of metals and sulfates, is a worldwide problem with significant environmental and ecological impacts. It is generated by oxidation of sulphides (e.g. pyrite and pyrrhotite) in the presence of water and oxygen. At abandoned mine sites, passive treatment systems, which are pseudo-natural attenuation processes, are preferred for AMD treatment, since they offer the possibility to reuse low-cost materials (e.g. industrial waste), consume less energy and improve the quality of the AMD. Nevertheless, like the case of active treatment systems, passive treatment systems generate not negligible quantities of metal-rich residues. Once excavated, these residues exhibited variable chemical stability, which remained difficult to predict, because it depends on the AMD quality to be treated and the treatment technology used. Thus, to ensure a better management of these residues in accordance with the laws and regulations, the case-by-case study is often necessary to prevent the potential mobilization of contaminants.

In this context, the main objectives of the thesis are the following: (1) to evaluate the mobility of contaminants from post-treatment residues collected in a laboratory Fe-AMD system; (2) to evaluate the mobility of contaminants from post-treatment residues collected in a field-based Fe-AMD system (Lorraine site); and (3) to evaluate the performance of stabilization/solidification treatment as a sustainable management mode for post-treatment residues from the field system. To achieve these objectives, the methodological approach adopted consisted firstly of post-treatment residues sampling from the two treatment systems. Then, the sampled residues were characterized for physicochemical parameters and mineralogy. Afterwards, leaching and kinetic tests were conducted to evaluate the mobility of contaminants from residues. Finally, the post-treatment residues from the field system were subjected to a stabilization/solidification treatment. To evaluate the performance of this management, the treated residues were mineralogically characterized and were subjected to static and semi-dynamic leaching tests to assess their environmental behavior.

The literature review showed that, despite the abundance of studies on the passive treatment of Fe-AMD, very few evaluated the mobility potential of contaminants from these treatment systems. In addition, depending on the quality of the treated AMD and the treatment technology used (chemical and/or biochemical), residues exhibited variable chemical stability. Thus, the literature review highlighted that, understanding the mechanisms and processes that control the removal of metals

and sulfates are necessary to better anticipate the mobility of contaminants from passive treatment residues. However, these mechanisms have not been well addressed until now. Moreover, the geochemical behavior of contaminants from the post-treatment residues under different weathering conditions (wetting/drying cycles and freezing/thawing cycles) are not discussed in the literature. Finally, no research has addressed residues treatment from AMD passive treatment systems.

To this end, the first step consisted of residues (CB50, RPB and C50) sampling from a laboratory Fe-AMD passive treatment system. Physicochemical (paste pH, humidity and content of metals, organic carbon, inorganic carbon, sulfur, etc.) and mineralogical characterization (XRD, SEM-EDS and XPS) were carried out. Single batch (TCLP) and parallel batch (pH-dependent leaching test) leaching tests were then conducted to evaluate the leaching potential of contaminants from the collected residues. Kinetic test in weathering cells under wetting/drying and freezing/thawing cycles were also performed to evaluate the geochemical environmental behavior of contaminants from residues. Results showed that all residues had a high residual neutralization potential, whereas significant concentrations of metals (e.g. Fe, Al, Mn etc.) were found in the residues of the pre-treatment unit CB50, as expected. In addition, Fe was precipitated as oxy-hydroxides (goethite, hematite and magnetite), while sulfates were retained in the form of native sulfur and gypsum. Based on the TCLP test, all residues were classified as non-hazardous according to the USEPA limits. The results of the pH-dependent leaching test showed that any contact with acid or alkaline mediums should be avoided to prevent metals' release and a storage at neutral to slightly basic pH was recommended. Moreover, a possible generation of neutral mine drainage (e.g. Ba, Ni, Cu, Mn and Zn) could occur from all residues under weathering during kinetic test. Furthermore, freezing/thawing cycles showed that leaching of metals and sulfates was much higher than wetting/drying cycles, which could enhance the mobility of contaminants once the residues are disposed in surface impoundments or in uncovered disposal facilities.

The second step of the project aimed at residues (RPB1, CB and RPB2) sampling from a field-scale tri-step Fe-AMD passive treatment system installed in the Lorraine mine site. Physicochemical and mineralogical characterization, leaching tests in single batch and in parallel batch, as for the case of the residues of the laboratory treatment system, as well as kinetic tests (in mini-column) were performed to evaluate contaminants' leaching potential and geochemical behavior of residues. In addition, the calculation of the thermodynamic equilibrium was also carried out on water samples collected from piezometers installed in each treatment unit to evaluate

of the occurrence of metal precipitates as well as their forms (e.g. carbonates, oxides, hydroxides, sulfides, etc.). Results showed that CB residues had higher neutralization potential than other residues. Moreover, all post-treatment residues had high metal content (especially Fe). Geochemical equilibrium modeling suggested that Fe could be precipitated in the form of oxides, hydroxides, oxy-hydroxides, sulfides and hydroxysulfates. As in the case of post-treatment residues from the laboratory system, results of the mineralogical characterization indicated that Fe was in the form of oxy-hydroxides (goethite, hematite and magnetite) and sulfates were in the form of native sulfur and gypsum. The TCLP results showed that all residues were classified as non-hazardous. Furthermore, results of the pH-dependent leaching test showed that all residues were considered leachable in contact with acidic or alkaline mediums, and an appropriate storage at neutral to weakly basic pH must be considered to limit the mobilisation of metals. For their part, kinetic test results showed that PBR2 residues generated acid mine drainage with high concentration of metals (especially Fe) and sulfates, while PBR1 and CB residues generated neutral mine drainage with significant metal concentrations (e.g. Mn, Ni, Zn).

The third step aimed to residues treatment from the field system by stabilization/solidification. To do so, three types of binders were tested: Portland cement vs. mixed binders based on Portland cement with pozzolanic additives such as slag and fly ash type C. Residues treated by stabilization/solidification were mineralogically characterized by XRD, SEM-EDS, IR-DRIFT and TGA to determine the products of cement hydration reaction. The effectiveness of the stabilization/solidification treatment of residues was evaluated by mechanical characterization (uniaxial compressive strength), and static (TCLP, SPLP and CTEU-9) and semi-dynamic (monolithic leaching test) leaching tests. Results showed that calcium-silicates-hydrates (C-S-H), calcium-aluminium-silicates-hydrates (C-A-S-H), monosulfoaluminate and portlandite were the main hydration products in all the treated residues. Results of the mechanical behavior showed that all residues satisfied the threshold of USEPA for landfilling. In addition, although static leaching tests indicated that high Ba concentration could be released from all treated residues, the monolithic leaching test showed that Ba was lowly leached from residues treated with Portland cement only or Portland cement combined with slag. Finally, concentrations of all metals in the leachates of the stabilized samples were below the limits set by the USEPA for landfilling or disposal at non-hazardous waste sites. Overall, the stabilization/solidification treatment with Portland cement gave

the best performance in terms of compressive strength development and immobilization of heavy metals.

This present project progressed the knowledge on contaminant retention mechanisms (i.e. metals and sulfates) and on chemical stability of residues from AMD passive treatment systems. The integration of stabilization/solidification treatment of residues as a sustainable management approach, proposed in this study, is also an innovative scientific contribution. Finally, knowledge and methodological approaches learned during this study may be applicable to other post-treatment residues to better anticipate their fate.

Keywords: acid mine drainage, passive treatment, post-treatment residues, leaching tests, kinetic tests, freezing/ thawing, waste management, stabilization/solidification.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
AVANT-PROPOS	VI
RÉSUMÉ.....	IX
ABSTRACT	XIII
TABLE DES MATIÈRES	XVII
LISTE DES TABLEAUX.....	XXIV
LISTE DES FIGURES.....	XXVI
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XXX
LISTE DES ANNEXES.....	XXXIV
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Mise en contexte.....	1
1.2 Problématique générale	2
1.3 Originalité du projet	2
1.4 Hypothèses de recherche.....	3
1.5 Objectifs	3
1.5.1 Objectif général	3
1.5.2 Les objectifs spécifiques	4
1.6 Contenu de la thèse	4
1.7 Organisation de la thèse	9
CHAPITRE 2 REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE	14
2.1 Formation et traitement du DMA.....	14
2.1.1 Formation du DMA.....	14

2.1.2	Traitement du DMA	14
2.2	Caractérisation, stabilité et gestion des boues de traitement du DMA.....	22
2.2.1	Caractérisation des boues de traitement du DMA.....	22
2.2.2	Stabilité des boues de traitement du DMA.....	25
2.2.3	Gestion des boues de traitement du DMA	29
2.3	Dernières remarques.....	33
CHAPITRE 3 DÉMARCHE MÉTHODOLOGIQUE.....		35
CHAPITRE 4 ARTICLE 1 - STABILITY OF METAL-RICH RESIDUES FROM LABORATORY MULTI-STEP TREATMENT SYSTEM FOR FERRIFEROUS ACID MINE DRAINAGE		39
4.1	Abstract	39
4.2	Introduction	40
4.3	Materials and methods	42
4.3.1	Sampling.....	42
4.3.2	Physicochemical and mineralogical characterization	43
4.3.3	Leaching tests.....	45
4.4	Results and discussion.....	46
4.4.1	Physicochemical characterization of solids from the treatment system.....	46
4.4.2	Mineralogical characterization of solids from the treatment system	48
4.4.3	Toxicity characteristics leaching procedure (TCLP)	54
4.4.4	The pH-dependent leaching tests	57
4.4.5	Comparison of TCLP and pH _{stat} tests with other regulation limits	60
4.5	Conclusion.....	61
CHAPITRE 5 ARTICLE 2 - PREDICTION OF THE ENVIRONMENTAL BEHAVIOR OF RESIDUES FROM THE PASSIVE TREATMENT OF ACID MINE DRAINAGE		69

5.1	Abstract	69
5.2	Introduction	71
5.3	Materials and methods	74
5.3.1	Sampling.....	74
5.3.2	Chemical characterization	75
5.3.3	Mineralogical characterization	76
5.3.4	Kinetic tests	76
5.3.5	Batch leaching tests	78
5.4	Results and discussion.....	79
5.4.1	Chemical and mineralogical proprieties of residues	79
5.4.2	Toxicity characteristic leaching procedure extractions	82
5.4.3	Static behavior of residues and assessment of their environmental impact	83
5.4.4	Environmental behavior of residues under wetting/drying cycles	87
5.4.5	Comparison between static and kinetic behavior of contaminants and classification of residues.....	92
5.5	Conclusion.....	93
CHAPITRE 6 ARTICLE 3 - FREEZING/THAWING EFFECTS ON GEOCHEMICAL BEHAVIOR OF RESIDUES FROM ACID MINE DRAINAGE PASSIVE TREATMENT SYSTEMS		100
6.1	Abstract	100
6.2	Introduction	101
6.3	Materials and methods	102
6.3.1	Sampling.....	102
6.3.2	Kinetic tests	103
6.4	Results and discussion.....	104

6.4.1	Electrochemical analysis and release of metal and sulfate	104
6.4.2	Effect of freezing/ thawing on contaminants leaching.....	108
6.5	Conclusion.....	110
CHAPITRE 7 ARTICLE 4 - ENVIRONMENTAL ASSESSMENT OF RESIDUES FROM MULTI-STEP PASSIVE TREATMENT OF FE-AMD: FIELD CASE STUDY OF THE LORRAINE MINE SITE, QC, CANADA		
7.1	Abstract	114
7.2	Introduction	115
7.3	Materials and methods	116
7.3.1	Field study site	116
7.3.2	Sampling.....	118
7.3.3	Physicochemical characterization of water samples and geochemical modelling...	118
7.3.4	Physicochemical characterization of residues.....	119
7.3.5	Leaching test	119
7.4	Results and discussion.....	120
7.4.1	Physicochemical characterization of water samples and geochemical modelling...	120
7.4.2	Physicochemical characterization of post-treatment residues.....	122
7.4.3	Assessment of the metal release potential from residues.....	124
7.4.4	Preliminary classification of residues	127
7.5	Conclusion.....	128
CHAPITRE 8 ARTICLE 5 - ENVIRONMENTAL BEHAVIOR OF METAL-RICH RESIDUES FROM THE PASSIVE TREATMENT OF ACID MINE DRAINAGE		
8.1	Abstract	132
8.2	Introduction	133
8.3	Materials and methods	135

8.3.1	Study site description and history of reclamation methods.....	135
8.3.2	Sampling.....	137
8.3.3	Chemical characterization.....	137
8.3.4	Mineralogical characterization.....	138
8.3.5	Static leaching test.....	138
8.3.6	Kinetic tests.....	139
8.3.7	Classification criteria of residues	141
8.4	Results and discussion.....	142
8.4.1	Chemical proprieties of residues.....	142
8.4.2	Mineralogy of residues.....	143
8.4.3	Toxicity characteristic leaching procedure test.....	145
8.4.4	Environmental behavior of residues under wetting/drying cycles in column tests..	147
8.4.5	Static vs kinetic behavior of contaminants and classification of residues	152
8.5	Conclusion.....	154
CHAPITRE 9 ARTICLE 6 - PERFORMANCES OF		
STABILIZATION/SOLIDIFICATION PROCESS OF ACID MINE DRAINAGE PASSIVE		
TREATMENT RESIDUES: ASSESSMENT OF THE ENVIRONMENTAL AND		
MECHANICAL BEHAVIORS		
		160
9.1	Abstract	160
9.2	Introduction	162
9.3	Materials and methods	164
9.3.1	Materials.....	164
9.3.2	Preparation of solidified/stabilized mixes.....	165
9.3.3	Analytical methods.....	167
9.3.4	Evaluation of S/S treatment performance	171

9.3.5	Statistical analysis	171
9.4	Results and discussion.....	172
9.4.1	Characterization of raw materials	172
9.4.2	Performance assessment of the S/S treatment.....	175
9.4.3	Discussion of performance criteria	187
9.5	Conclusion.....	187
CHAPITRE 10	DISCUSSION GÉNÉRALE	194
10.1	Échantillonnage et conservation des échantillons.....	195
10.2	Caractérisation physicochimique et minéralogique des résidus post-traitement	198
10.3	Stabilité chimique des résidus post-traitement.....	200
10.3.1	TCLP	200
10.3.2	Essais de lixiviation à pH-dépendant	203
10.3.3	Comportement géochimique des résidus post-traitement	205
10.3.4	Comparaison entre le test TCLP et les essais cinétiques	209
10.4	Traitement par S/S des résidus post-traitement de la FT	214
10.4.1	Effet de l'ajout des agents pouzzolanes	215
10.4.2	Comparaison entre les tests de lixiviation statique (TCLP, SPLP et CTEU-9) et l'essai de lixiviation semi-dynamique (TLM).....	216
10.5	Leçons retenues à partir du système de traitement passif du Fe-DMA installé sur le site Lorraine	219
10.5.1	Design.....	219
10.5.2	Échantillonnage et gestion des résidus post-traitement.....	220
10.5.3	Traitement par S/S.....	227
CHAPITRE 11	CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	231
RÉFÉRENCES	235

ANNEXES 250

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 Proportions (%) des différents mélanges utilisés pour le traitement par S/S	11
Tableau 2.1 Systèmes de traitement passif sur les sites miniers abandonnés	18
Tableau 2.2 Systèmes de traitement passif du DMA ferrifère	20
Tableau 2.3 Filière de traitement passif du DMA sur terrain.....	21
Tableau 2.4 Gestion en surface des boues de traitement.....	31
Table 4.1 Composition of Fe-rich AMD used in the multi-step passive treatment system	42
Table 4.2 Compositions of the substrates (WA50, PBR, C50) used in the reactors of the multi-step passive treatment system.....	43
Table 4.3 Physicochemical parameters of the solids from the laboratory multi-step treatment AMD before and after treatment	47
Table 4.4 Metal concentrations in the solids from the laboratory multi-step treatment of AMD before and after treatment (expressed in g/kg).....	48
Table 4.5 Mineralogical composition of the solids from the laboratory multi-step treatment (crystalline fraction only).....	49
Table 4.6 Physicochemical parameters of the eluates after TCLP tests.....	55
Table 4.7 Concentrations of the main metals in the eluates collected after TCLP tests relative to standard regulations.....	56
Table 5.1 Evaluation of the acid generating potential for residues	84
Table 5.2 Summary of exceedances criteria (number of samples in brackets) and classification of residues.....	86
Table 7.1 Composition of the substrates (PBR1, WA, PBR2) used in the tri-step treatment system	118
Table 7.2 Physical parameters (average) of pores water (P2, P3 and P4) between 2015 and 2017	120

Table 7.3 Physicochemical parameters and metal concentrations in the solids from the field tri-step treatment of AMD before and after treatment.....	123
Table 8.1 Composition of the substrates (PBR1, WA, PBR2) used in the tri-step field treatment system.....	137
Table 8.2 Mineral identification using XRD for PBR1, WA and PBR2 residues	144
Table 8.3 Summary of exceeding criteria and classification of residues	154
Table 9.1 Mixtures composition (w/w % of dry mass).....	166
Table 9.2 Physical and chemical composition of aggregates (LPR, wood ashes and sand) and binders (GU, GGBFS and FAC)	173
Tableau 10.1 Proportions des éléments (Al, Ba, Ca, Fe, Mn et Zn) lixiviés à partir des résidus post-traitement après le test TCLP et l’essai cinétique	213

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Étapes et méthodologie du projet de thèse.....	13
Figure 2.1 Approches biotiques et abiotiques de traitement du DMA (tiré de Genty, 2012)	15
Figure 3.1 Schéma récapitulatif des travaux réalisés sur le site minier Lorraine.....	35
Figure 4.1 Results of X-ray diffraction (XRD) analysis of the collected solids WA50	50
Figure 4.2 SEM-EDS secondary electron images of: a) gypsum, b) Fe-oxyhydroxides on the surface of wood chips in WA50.....	51
Figure 4.3 SEM-EDS secondary electron images of gypsum on solids from PBR	52
Figure 4.4 SEM-EDS secondary electron images of native sulfur on solids from the PBR.....	52
Figure 4.5 a, b) SEM-EDS secondary electron images of Fe oxide/hydroxide and calcite in C50; c, d, e, f); X-mapping images showing iron, oxygen, calcium and carbon distribution	53
Figure 4.6 a, b) SEM-EDS secondary electron images and native sulfur, calcite and Fe oxide on solids from the C50; c, d, e) X-mapping images showing Fe-O, Ca-O-C and S distribution	54
Figure 4.7 Buffering capacity of the three solids WA50, PBR and C50	57
Figure 4.8 Leaching of elements from WA50, PBR and C50 during pHstat test	60
Figure 5.1 AMD multi-step passive treatment system (R: recovery, P: pump).....	74
Figure 5.2 Kinetic test in weathering cells: A) design, B) rinsing process	77
Figure 5.3 High-resolution XPS spectra of WA50 residues for Fe and S.....	81
Figure 5.4 Static geochemical behavior of metals (Ba, Cu, Mn, Ni and Zn) from residues WA50, PBR and C50 residues.....	85
Figure 5.5 Evolution of pH (A), Eh (B), acidity (C), alkalinity (D) and conductivity (E) from leachates of WA50, PBR and C50 in weathering cells.....	88
Figure 5.6 Evolution of chemical elements (Ca, Ba, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn and sulfates) in leachates from the weathering cells on WA50, PBR and C50	91
Figure 6.1 AMD multi-step passive treatment system (R: recovery)	103
Figure 6.2 Kinetic test in weathering cells.....	104

Figure 6.3 Physicochemical characteristics (pH, Eh, acidity, alkalinity and conductivity) of leachates collected from WA50, PBR and C50 residues in weathering cells under W/D (white background) and F/T (blue background) cycles (box and whisker plots: minimum, 25 % percentile, mean, 75 % percentile, maximum).....	106
Figure 6.4 Cumulative release of metals (Ca, Fe, Mn, Ni and Zn) and sulfates from (a) WA50, (b) PBR and (c) C50 residues under W/D and F/T cycles.....	109
Figure 7.1 a) Location of the Lorraine mine site, b) Model of the tri-step treatment system.....	117
Figure 7.2 Evolution of saturation index in piezometers between 2015 and 2017.....	121
Figure 7.3 Buffering capacity and leaching of elements (Al, As, Fe, Mn, Ni and Zn,) and DOC from PBR1-In, PBR1-Out, WA-In, WA-Out, PBR2-In and PBR2-Out residues as a function of pH.....	126
Figure 8.1 A) Lorraine mine site location, B) Reclamation plan of the Lorraine mine site and C) Model of the tri-step passive treatment system installed on the Lorraine mine site.....	136
Figure 8.2 Column leaching test during (A) drying and (B) wetting cycles.....	140
Figure 8.3 Results of the ABA test. According to Quebec's regulation D019 (dashed lines), red zone is potentially acid-generating and green zone is non-acid-generating. Numbers refer to the sample residues (1 = PBR1-In, 2 = PBR1-Out, 3 = WA-In, 4 = WA-Out, 5 = PBR2-In, 6 = PBR2-Out).....	143
Figure 8.4 High-resolution XPS spectra of PBR2 residues for Fe and S.....	145
Figure 8.5 Box and whisker plots of pH, Eh, conductivity, acidity, alkalinity, Fe ²⁺ and DOC (minimum, 25% percentile, mean, 75% percentile, maximum) measured in the leachates during the kinetic test.....	149
Figure 8.6 Evolution of chemical elements (Ca, Al, Fe, Mn, Ni, Zn and sulfates) in leachates from the kinetic test on PBR1-In, PBR1-Out, WA-In, WA-Out, PBR2-In and PBR2-Out.....	151
Figure 9.1 Summary of the S/S treatment and S/S performance assessment methodology.....	167
Figure 9.2 Leaching tests for stabilized/solidified specimens.....	169

Figure 9.3 Microstructure (SEM with secondary electron mode) of different samples at 365 days of curing time; A) Wood fiber in M1 coated with C-S-H gel, B) Amorphous silicate in M2 coated by C-S-H gel, C) Wood chips in M3 coated with C-S-H gel, D) Sand particle coated with cement hydrates in RM1, E) Platy-like CH crystal in RM2, F) Unreacted FAC and GU in RM3, G) Micro-voids, and H) Needle-like hydrates in RM1.....	176
Figure 9.4 A) Real images of wood chips in cementitious matrix and B) Extension (zoom) of the surface	177
Figure 9.5 Evolution of the compressive strength of specimens with curing time (days) (mean values \pm standard deviation).....	183
Figure 9.6 Evolution of pH, Eh, conductivity and alkalinity during MLT (mean values \pm standard deviation).....	184
Figure 9.7 Cumulative release of Al, Ca, Fe, Si Ba and K during MLT (mean values \pm standard deviation).....	186
Figure 10.1 A) et B) Filière de traitement du Fe-DMA au laboratoire, C) Échantillonnage des résidus post-traitement pour les colonnes CB50-A, RPB et C50.....	196
Figure 10.2 A) et B) Filière de traitement du Fe-DMA sur terrain, C) Échantillonnage des résidus post-traitement pour les unités RPB1, CB et RPB2	197
Figure 10.3 Comparaison des concentrations en métaux (Al, Ba, Cu, Fe, Mn, Ni et Zn) dans les lixiviats TCLP issus des résidus de la FL avec les limites réglementaires	201
Figure 10.4 Comparaison des concentrations moyennes (In et Out) en métaux (Al, Ba, Cu, Fe, Mn, Ni et Zn) dans les lixiviats TCLP issus des résidus de la FT avec les limites réglementaires	202
Figure 10.5 Évolution des concentrations (mg/L) en éléments chimiques (Fe, Ca, Zn et sulfates) dans les lixiviats des essais cinétiques sous des cycles M/S et G/D à partir des résidus CB50, RPB et C50.....	206
Figure 10.6 Concentrations cumulées (mg/kg) des principaux éléments chimiques (Fe, Ca, Zn et sulfates) dans les lixiviats de CB50, RPB et C50 sous les cycles M/S et G/D	207

Figure 10.7 Comparaison des concentrations de l'essai de lixiviation TCLP avec les concentrations maximales (mg/L) de l'essai cinétique pour les résidus post-traitement	210
Figure 10.8 Comparaison des concentrations de l'essai de lixiviation TCLP avec les concentrations moyennes stabilisées (mg/L) de l'essai cinétique pour les résidus post-traitement.....	211
Figure 10.9 Comparaison des concentrations (mg/kg) de la digestion, des concentrations normalisées (mg/kg) du test TCLP et les concentrations cumulées normalisées (mg/kg) des essais cinétiques	212
Figure 10.10 Moyennes des valeurs de la résistance à la compression à court, moyen et long termes	216
Figure 10.11 Variation du pH dans les lixiviats après les tests TCLP, SPLP, CTEU-9 et TLM.	217
Figure 10.12 Comparaison des concentrations en éléments chimiques (Al, Ba, Ca, Fe, Ni, et Zn) des tests de lixiviation statique avec les concentrations (mg/L) du test de lixiviation semi-dynamique (après 64 jours).....	219
Figure 10.13 Système d'aide à la décision pour la classification des résidus post-traitement à des fins environnementales (partie 1).....	222
Figure 10.14 Système d'aide à la décision pour la classification des résidus post-traitement à des fins environnementales (partie 2).....	223
Figure 10.15 Système d'aide à la décision pour la classification des résidus post-traitement à des fins environnementales (partie 3).....	224
Figure 10.16 Système d'aide à la décision pour la classification des résidus post-traitement à des fins environnementales (partie 4).....	225
Figure 10.17 Système d'aide à la décision pour la classification des résidus post-traitement à des fins environnementales (partie 5).....	226
Figure 10.18 Exemple de couche de recouvrement	229
Figure 10.19 Un modèle conceptuel simplifié de la FT traité par S/S	230

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

ABA	Acid base accounting
AGP	Acid Generating Potential
ALD/DAC	Anoxic Limestone Drain/Drain anoxique calcaire
AMD/DMA	Acid Mine Drainage/Drainage Minier Acide
ANC/CNA	Acid neutralization capacity/Capacité de Neutralisation d'Acide
AP	Acidic Potential
ASTM	American Society for Testing and Materials
AVS-SEM/SVA-MSE	Acid Volatile Sulfide-Simultaneously Extracted Metals/Sulfures Volatils en milieu Acide et Métaux Simultanément Extractibles
BRP	Barrières Réactives Perméables
CCBE/CEBC	Cover with Capillary Barrier Effects /Couvertures à Effet de Barrière Capillaire
CCC	Criterion of Continuous Concentration/Critères de la Concentration Continue
CEAEQ	Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec
CNP	Carbonates Neutralizing Potential
CTEU-9	Water leaching test/Test de lixiviation à l'eau
DAS/SAD	Dispersed Alkaline Substrate/ Substrat alcalin dispersé
DL/LD	Detection limit/Limite de détection
DOC/COD	Dissolved Organic Carbon/Carbone Organique Dissous
FAC	Fly Ash Type C/Cendres Volantes type C
Fe-AMD/Fe-DMA	Acid Mine Drainage rich in Fe/Drainage minier acide riche en Fe
FL	Filière de traitement du Fe-DMA au laboratoire
F/T	Freezing/Thawing
FT	Filière de traitement du Fe-DMA sur le terrain

G/D	Gel/Dégel
GGBFS	Ground Granulated Blast Furnace Slag/Laitiers des hauts fourneaux
Gs	Specific Gravity
GU	Portland Cement/ Ciment Portland
HDS/BHD	High Density Sludge/Boues Haute Densité
IC/CI	Inorganic Carbon/Carbone inorganique
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
IR-DRIFT/FTIR	Infrared Spectroscopy with Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT)/ La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier
MDDELCCC	Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques
MDDEP	Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs
MDMER/REMMMD	Metal and Diamond Mining Effluent Regulation/Règlement sur les Effluents des Mines de Métaux et des Mines de Diamants
MLT/TLM	Monolithic Leaching Test/ Test de Lixiviation sur Monolithe
M/S	Mouillage/Séchage
NMD/DMN	Neutral Mine Drainage/Drainage Minier Neutre
NNP	Net Neutralization Potential
OC	Organic Carbon
OLD/DCO	Oxic Limestone Drain/ Drain calcaire oxique
ORP/POR	Oxidation-Reduction Potential/Potentiel d'Oxydo-Réduction
PBR/RPB	Passive Biochemical Reactor/Réacteur Passif Biochimique
pH _{PZC}	Point of Zero Charge
PSD	Particle Size distribution
PSRTC	Protection des Sols et Réhabilitation des Terrains Contaminés
REIMR	Règlement sur l'Enfouissement et l'Incinération de Matières Résiduelles

RMD	Règlement sur les Matières Dangereuses
SALT	Test de Lixiviation par Acide Fort
SAOB	Sulfide Antioxidation Reducing Buffer
SEP/PES	Sequential Extraction Procedure/Procédure d'Extraction Séquentielle
SEM-EDS/MEB-EDS	Scanning Electron Microscopy with X-Ray Energy Dispersion/ Microscope à balayage électronique
SPRCSP/PPSRTC	Soil Protection and Rehabilitation of Contaminated Sites Policy/Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés
SPLP	Synthetic Precipitation Leaching Procedure
SRB/BSR	Sulfate Reducing Bacteria/Bactéries sulfato-réductrices
SRPA	Systèmes de Réduction et de Production d'Alcalinité
S/S	Stabilisation/Solidification
SSa	Specific surface area
SWQC/CQES	Surface Water Quality Criteria/Critères de Qualité des Eaux Surfaces
TCLP	Toxicity Characteristic Leaching Procedure
TGA-DSC/ATG	Thermogravimetric Analysis-Differential Scanning Calorimetry/Analyse Thermogravimétrique
TC/CT	Total Carbon/Carbone total
TOC/COT	Total Organic Carbon/Carbone organique total
TS/ST	Total Sulfur/Soufre Total
TVS	Total Volatile Solids
UCS	Uniaxial Compressive Strength/Résistance en Compression Uniaxiale
UTS	Universal Treatment Standard
USEPA	United States Environmental Protection Agency/Agence de protection de l'environnement des États-Unis
WA/CB	Wood Ash/Cendres de bois

WC/MCA	Weathering cell/Mini-cellule d'altération
W/D	Wetting/Drying
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy/Spectroscopie Photoélectronique aux rayons X
XRD/DRX	X-Ray Diffraction/Diffraction des rayons X
XRF/FRX	X-Ray Fluorescence/Fluorescence X

LISTE DES ANNEXES

Annexe A Traitement par Stabilisation/solidification des résidus post-traitement: Préparation des moules	250
Annexe B Traitement par Stabilisation/solidification des résidus post-traitement: Test de lixiviation sur les monolithes	258
Annexe C MATÉRIEL SUPPLÉMENTAIRE AVEC LA REVUE DE LITTÉRATURE	263
Annexe D MATÉRIEL SUPPLÉMENTAIRE PUBLIÉ AVEC L'ARTICLE #1	276
Annexe E MATÉRIEL SUPPLÉMENTAIRE PUBLIÉ AVEC L'ARTICLE #2.....	277
Annexe F MATÉRIEL SUPPLÉMENTAIRE PUBLIÉ AVEC L'ARTICLE #5	292
Annexe G MATÉRIEL SUPPLÉMENTAIRE PUBLIÉ AVEC L'ARTICLE #6	300

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Mise en contexte

L'exploitation des ressources minières engendre de grandes quantités de rejets, notamment des roches stériles et des résidus miniers. Ces matériaux pourraient, en fonction de leur minéralogie, générer un drainage minier contaminé. Il existe plusieurs types de drainage minier à savoir le drainage minier acide (DMA), le drainage salin, le drainage minier neutre (DMN), etc. (Nordstrom et al., 2015). Les impacts environnementaux du DMA, qui est caractérisé par un faible pH et de fortes concentrations en métaux, métalloïdes et sulfates, ont été largement documentés (Neuman et al., 2014). Afin de limiter et/ou d'empêcher la génération du DMA, plusieurs technologies de restauration ont été développées au cours de ces dernières 3 décennies (Skousen et al., 2019). Également, plusieurs technologies de traitement actifs et passifs du DMA ont été développées (Skousen et al., 2017; Ben Ali et al., 2019). Sur les sites miniers fermés et/ou abandonnés, le traitement passif est généralement préféré en raison de ses faibles coûts d'installation et d'exploitation et de la faible production de boues par rapport au traitement actif. L'avantage de l'utilisation du système de traitement passif réside dans la valorisation des matières résiduelles ou sous-produits (fumiers, compost, sciures de bois, cendres de cogénération, etc.) tout en consommant moins d'énergie (Zhang et al., 2017). Les systèmes de traitement passif sont subdivisés en deux grandes catégories: 1) le traitement chimique au moyen des drains calcaires oxydiques (DCO), des drains anoxydiques calcaires (DAC), des substrats alcalins dispersés (SAD), etc. et 2) le traitement biochimique au moyen du réacteur passif biochimique (RPB), des marais artificiels, des barrières réactives perméables, etc. Principalement, les systèmes de traitement passif sont conçus pour traiter les eaux faiblement à modérément contaminées. Toutefois, l'efficacité d'une seule unité de traitement passif (DAC, DCO, SAD ou RPB) est limitée lorsqu'elle est utilisée pour le traitement du DMA fortement contaminé, en particulier pour le DMA ferrifère ou Fe-DMA ($\text{Fe} > 500 \text{ mg / L}$) (Rakotonimaro et al., 2018). Étant donné que l'efficacité des systèmes classiques du traitement du DMA fortement contaminé est limitée, il est ainsi indispensable d'intégrer les filières de traitement consistant d'une combinaison de plusieurs unités de traitement classiques pour traiter le DMA fortement contaminé (Caraballo et al., 2011; Rakotonimaro et al., 2018). Parallèlement, comme pour les systèmes actifs, les systèmes de traitement passif génèrent des résidus post-traitement ou boues (précipités solides riches en métaux) qui ont des propriétés

physicochimiques et minéralogiques variables. Dépendamment de la qualité de l'eau à traiter et de la technologie adoptée du système de traitement, ces boues peuvent présenter une stabilité inconsistante qui nécessite souvent une approche de gestion au cas par cas afin de statuer sur le devenir de ces résidus. En effet, les résidus du RPB riches en métaux (As, Cr et Se) ont été classés comme non dangereux (Simonton et al., 2000) alors que les résidus du RPB riches en As ont été considérés comme inertes (Jong et Parry, 2005). Cependant, les résidus de RPB riches en métaux (Fe, Zn, Ni et Cu) ont été classés comme dangereux et inappropriés pour la mise en décharge sans prétraitement (Kousi et al., 2018). De plus, les résidus des RPB riches en Fe seraient instables et nécessiteraient d'être stockés dans de l'eau à un pH proche de la neutralité pour empêcher la remobilisation des métaux et des sulfates (Genty et al., 2012a). D'autres études ont recommandé que les résidus de type SAD riches en métaux (Fe, Al et Zn) soient stockés dans un environnement sec pour empêcher la libération des métaux (Macías et al., 2012a). Ainsi, une gestion environnementale responsable de ces résidus nécessite une caractérisation détaillée de la mobilité des contaminants (métaux/métalloïdes et sulfates) pour évaluer leur stabilité et ce, afin d'anticiper leur devenir (co-déposition, réutilisation ou traitement).

1.2 Problématique générale

À date, bien que plusieurs études aient montré l'efficacité des systèmes de traitement passif du DMA, peu d'études ont été réalisées pour caractériser et évaluer la mobilité des contaminants dans les boues issues de ces systèmes afin de statuer sur leur stabilité chimique et pour assurer une meilleure planification de leur gestion. Ainsi, l'étude de la stabilité des boues issues de ces systèmes ainsi que leur comportement de lixiviation sous les différentes conditions et scénarios de gestion/élimination demeure cruciale afin de garantir une meilleure disposition conformément aux différentes réglementations et lois et de limiter leurs impacts environnementaux.

1.3 Originalité du projet

De précédentes études ont abouti à l'implémentation d'une filière de traitement du Fe-DMA au laboratoire (Rakotonimaro et al., 2018) et d'une autre filière pilote de terrain sur le site minier restauré Lorraine, dans la région Témiscamingue, Québec (Genty, 2012). Cette thèse s'inscrit dans l'évaluation de la mobilité potentielle des contaminants présents dans les résidus post-traitement collectés des deux filières susmentionnées afin d'anticiper leur devenir.

Dans le cadre de ce projet de thèse, le potentiel de lixiviation des contaminants dans les résidus provenant de deux filières de traitement de Fe-DMA, au laboratoire et sur le terrain, a été évalué. Les études portant sur la gestion des boues provenant des systèmes de traitement passif du DMA fortement contaminé en Fe (> 1500 mg/L) sont peu nombreuses. De plus, il n'y a pas d'études qui ont été réalisées pour évaluer la mobilité des contaminants provenant des systèmes passifs qui comportent, à la fois, des RPB et SAD. Il existe aussi peu d'études portant sur l'évaluation de l'effet d'échelle (laboratoire vs terrain) et du climat (semi-nordique) sur la stabilité des boues de traitement passif du Fe-DMA. Enfin, l'utilisation du procédé de traitement par solidification/stabilisation des résidus post-traitement comme mode de gestion durable est très original.

1.4 Hypothèses de recherche

Dans ce contexte, les hypothèses posées dans cette étude sont les suivantes :

- Une fois excavés, les résidus post-traitement entrent en contact avec les conditions atmosphériques (eau et oxygène) et deviennent instables, ce qui peut entraîner une régénération d'un drainage minier contaminé
- La mobilité des contaminants dans les résidus post-traitement issues des conditions de la filière au laboratoire est différente de celle des résidus post-traitement issues de la filière sur le terrain. La comparaison des résultats obtenus aux laboratoires et sur le terrain peut aider à évaluer et à mieux comprendre l'effet d'échelle
- Le traitement par solidification/stabilisation des résidus post-traitement pourrait être une option de gestion durable permettant de limiter leurs impacts environnementaux à long terme.

1.5 Objectifs

1.5.1 Objectif général

L'objectif général de ce projet est d'évaluer les conditions de stabilité et les risques environnementaux potentiels des résidus post-traitement riches en métaux (Fe, en particulier) et en sulfates générés lors du traitement passif du DMA riche en Fe.

1.5.2 Les objectifs spécifiques

Pour atteindre l'objectif principal, les trois objectifs spécifiques du projet sont les suivants:

- Évaluer la mobilité des contaminants dans les résidus post-traitement collectés dans une filière de laboratoire (FL)
- Évaluer la mobilité des contaminants dans les résidus post-traitement collectés dans une filière sur le terrain (site Lorraine) (FT)
- Évaluer le potentiel de lixiviation des contaminants dans les résidus traités par solidification/stabilisation.

1.6 Contenu de la thèse

La présente thèse est composée de 10 chapitres, dont 6 sont rédigés sous forme d'articles scientifiques publiés ou soumis dans des revues ou des conférences avec comité de lecture. Le présent chapitre, traite du contexte général et de la problématique des résidus générés à la fin du cycle de vie des filières de traitement du DMA. Les technologies du traitement passif du DMA ont été succinctement rappelés. Également, une brève discussion de la stabilité et la gestion des résidus post-traitement a été présentée. Cette première partie a présenté également la problématique générale, l'originalité du projet, les hypothèses de recherche, les objectifs de l'étude (général et spécifiques) ainsi que l'organisation générale du document.

Le chapitre 2 présente une brève revue de la littérature récente et pertinente sur le traitement du DMA fortement contaminé, notamment le Fe-DMA ainsi que les défis de son traitement. La caractérisation des boues de traitement du DMA, les principaux facteurs qui influencent leur stabilité et leur mode de gestion potentielle sont également discutés. Les voies de valorisation, de réutilisation et d'élimination des boues du traitement du DMA sont également présentées.

Le chapitre 3 présente la démarche méthodologique adoptée lors de la réalisation du présent projet de doctorat, soit la revue de littérature, l'échantillonnage des résidus post-traitement de la FL et de la FT, la caractérisation physicochimique et minéralogique des résidus collectés, les essais de lixiviation statique (unique et parallèle), les essais cinétiques, et enfin, le traitement par S/S des résidus de la FT.

Le chapitre 4, présenté sous forme d'un article publié dans un numéro spécial *Advances & Prospects in the Field of Waste Management* de la revue *Environmental Science and Pollution Research* (2019), traite le premier objectif de la thèse, incluant:

- La caractérisation physicochimique et minéralogique des résidus post-traitement collectés de la FL
- L'évaluation du potentiel de lixiviation des contaminants par des essais de lixiviation statiques en batch unique et batch parallèle.

Les résultats ont montré que tous les solides CB50, RPB et C50 avaient un potentiel de neutralisation élevé, tandis que la teneur en carbone inorganique était élevée dans les résidus de l'unité de polissage C50. De plus, des concentrations élevées en métaux ont été trouvées dans les résidus de l'unité de prétraitement CB50. Les métaux et les sulfates précipitaient sous la forme d'oxy-hydroxydes, d'oxy-hydroxy-sulfates, de carbonates, de sulfures, de sulfates et de soufre natif. Une génération probable de drainage neutre contaminé par Ni et Zn pourrait survenir à partir des résidus CB50. Dépendamment du niveau de la limite réglementaire employée, les solides PBR et C50 pourraient être considérés comme non dangereux selon les standards de l'Universal Treatment Standard (UTS), du Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) et de la Directive D019. Par conséquent, une co-disposition potentielle avec les déchets municipaux pourrait constituer une option de stockage. Toutefois, si les Critères de Concentration Continue (CCC) étaient pris en compte, la co-disposition avec les déchets municipaux ne sera plus une option viable. Tout contact avec un milieu acide (eau ou sol) doit être évité afin d'empêcher la libération des métaux. La co-disposition avec des déchets alcalins (ex. boue rouge issue de la sidérurgie, béton, déchets de l'incinération) est à éviter aussi étant donné que ceci pourrait constituer un risque environnemental lorsque l'eau de pluie s'infiltrerait dans ces déchets.

Le chapitre 5, présenté sous forme d'un article scientifique publié dans la revue *Applied Geochemistry* (2019), qui est la suite du chapitre 4, traite aussi de l'objectif 1, qui discute plus spécifiquement les points suivants:

- La caractérisation minéralogique détaillée des formes oxy-hydroxydes (de Fe) présents dans les résidus post-traitement de la FL

- L'étude du comportement statique des résidus post-traitement de la FL et l'évaluation de leur impact environnemental
- L'évaluation du comportement environnemental des résidus post-traitement de la FL par des essais cinétiques : cycles mouillage/séchage (M/S).

Les résultats ont montré que les oxy-hydroxydes de Fe étaient sous les formes hématite, goethite et magnétite dans tous les résidus. De plus, une possible génération de DMN par Ni, Cu, Mn et Zn pourrait se produire à partir des résidus de l'unité de prétraitement CB50. Plusieurs divergences ont été constatées dans la classification des résidus du RPB et C50, car ils étaient classés dans la catégorie « déchets à faible risque » selon les résultats du comportement statique, mais ils montraient une forte libération d'autres contaminants (Ba, Cu, Mn et Zn) dépassant les limites réglementaires des critères de qualité des eaux surfaces (CQES) lors des essais cinétiques. Pour assurer la stabilité des contaminants dans les résidus, tout contact avec de l'eau et de l'oxygène doit être évité. Le stockage dans un environnement sec pourrait être une option appropriée pour leur gestion responsable et pour la prévention d'une libération potentielle de métaux.

Le chapitre 6, présenté sous forme d'un Short Communication, soumis pour publication potentielle dans la revue *Journal of Water Process Engineering* (2019), est la suite du chapitre 5, répondant aussi à l'objectif 1 de la thèse, discute plus spécifiquement :

- L'effet du cycle gel/dégel (G/D) sur le potentiel de lixiviation des contaminants dans les résidus post-traitement de la FL.

Les résultats ont montré des charges en métaux (Fe, Mn, Zn) et en sulfates plus élevées dans les lixiviats en cours des cycles G/D par rapport aux cycles de M/S. Ainsi, les cycles G/D ont influencé le comportement géochimique des contaminants et ont renforcé la dangerosité des résidus en augmentant la lixiviation des métaux.

Le chapitre 7, présenté sous forme d'un article de conférence scientifique, qui a été publié dans le compte-rendu de la conférence *Tailings and Mine Waste 2019*, traite le deuxième objectif de la thèse, inclus:

- La caractérisation physicochimique des résidus post-traitement collectés de la FT
- Le calcul de l'équilibre thermodynamique pour évaluer l'occurrence de la présence de précipités métalliques ainsi que leurs formes

- L'évaluation du potentiel de lixiviation des contaminant par des essais de lixiviation en batch parallèle.

Les résultats de l'analyse élémentaire ont montré que tous les résidus avaient une teneur élevée en métaux (ex. Fe, Al, Mn, etc.). La modélisation géochimique a suggéré que le Fe, le contaminant dont la concentration à traiter était la plus élevée, se présentait sous la forme d'oxydes, d'hydroxydes, d'oxy-hydroxydes, d'hydroxysulfates dans toutes les unités (RPB1, CB et RPB2) et de sulfures dans les deux réacteurs biochimiques (RPB1 et RPB2). Les résultats de l'essai de lixiviation ont indiqué qu'en raison de la teneur importante en métaux, tous les résidus étaient considérés comme lixiviables en contact avec le milieu acide (eau ou sol) ou alcalin. Pour limiter la mobilité et la dispersion des métaux, la mise en décharge dans un milieu à pH de 7-8 pourrait constituer une option de stockage pour ces résidus.

Le chapitre 8, présenté sous forme d'un article scientifique soumis pour publication potentielle dans la revue *Science of the Total Environment* (2019), est la suite du chapitre 7, traite aussi l'objectif 2 de la thèse et discute spécifiquement :

- La caractérisation minéralogique des résidus post-traitement collectés de la FT
- La prédiction du comportement environnemental des résidus post-traitement collectés de la FT par des essais statiques et cinétiques.

Les résultats ont révélé la présence des formes oxy-hydroxydes de Fe, des sulfates, des sulfures, des carbonates et des argiles. Les résultats ont montré que, selon la directive D019 : 1) les résidus RPB1 ont été classés lixiviables pour le Fe, le Ni et le Zn; 2) les résidus CB ont été classés lixiviables pour le Mn, le Ni et le Zn, et 3) les résidus RPB2 ont été classés potentiellement générateurs d'acide et lixiviables pour le Ba, le Fe, le Mn, le Ni et le Zn. Également, basé sur les résultats des essais cinétiques, les résidus PBR1 et CB ont généré un DMN (Ni, Zn) en comparaison avec CQES. Cependant, les résidus RPB2 généraient un nouveau DMA, avec de fortes concentrations en Fe et en sulfates.

Le chapitre 9, présenté aussi sous forme d'un article scientifique, soumis dans la revue *Journal of Environmental Management* (2019), traite l'objectif 3 de la thèse, discute plus spécifiquement :

- Le traitement des résidus post-traitement de la filière sur le terrain par le procédé de solidification/stabilisation (S/S) en utilisant trois types de liants hydraulique (ciment portland, ciment portland + scories et ciment portland + cendres volantes type C)
- La caractérisation physicochimique et minéralogique des solides traités par S/S
- L'évaluation de l'efficacité du traitement par S/S en utilisant des essais de compression et des essais de lixiviation statique (TCLP, SPLP et CTEU-9) et semi-dynamique (test de lixiviation sur les monolithes).

Les résultats des analyses minéralogiques des résidus traités par S/S ont montré une minéralogie semblable indépendamment du type de liant testé: portlandite, C-S-H, monosulfoaluminate, carbonates et silicates. Les résultats des tests de lixiviation des résidus traités par S/S ont montré qu'une faible remobilisation du Ba pourrait se produire et dépasse légèrement les limites des *Lignes directrices sur la gestion des matières résiduelles et des sols contaminés traités par stabilisation et solidification*. Également, basé sur la même limite susmentionnée, les essais de compression ont montré que les résidus stabilisés par du ciment portland + cendres volantes type C n'ont pas satisfaits la limite des critères d'enfouissement au 56^{ème} jour. Cependant, lorsque les limites de l'USEPA sont prises en compte, tous les échantillons traités par S/S sont considérés comme non dangereux et respectaient les limites fixées pour l'enfouissement dans les décharges. Les résultats du test sur les monolithes ont montré que la lixiviation des contaminants pour tous les solides étudiés était faible et inférieure aux critères de mobilité. Ainsi, le traitement par S/S en utilisant du ciment portland tout seul était la meilleure recette pour piéger les contaminants présents dans les résidus post-traitement provenant de la FT, tout en respectant les exigences environnementales.

Le chapitre 10 comprend une discussion générale intégrée de l'ensemble des résultats et des points essentiels présentés dans la thèse, à savoir l'effet de la classe du test de lixiviation (statique ou batch vs dynamique), du type de test de lixiviation (unique vs parallèle), la nature de la solution de lixiviation (eau vs acide acétique), le pH de la solution de lixiviation (acide vs neutre vs base), le niveau de la limite réglementaire (D019 vs CQES vs TCLP vs UTS vs CCC), les conditions de l'essai cinétique (M/S vs G/D) ainsi que l'effet de l'ajout de pouzzolane (cendres volantes ou scories) sur l'efficacité du traitement par S/S.

Enfin, le dernier chapitre 11 présente les conclusions et recommandations en lien avec les travaux de recherche réalisés dans cette étude.

1.7 Organisation de la thèse

Cette étude s'articule autour de trois étapes afin d'évaluer le potentiel de lixiviation des métaux et sulfates présents dans les résidus post-traitement du Fe-DMA provenant de deux filières : une au laboratoire et l'autre sur le terrain (Figure 1.1).

La première étape du projet a consisté à élaborer une revue de la littérature pertinente, complète et récente sur le sujet de recherche pour mieux discerner la problématique et ainsi déterminer les besoins en recherche.

La deuxième étape du projet a consisté à échantillonner les résidus post-traitement de la filière de traitement du Fe-DMA au laboratoire (FL) et sur le terrain (FT). La FL est composée d'une unité de type cendre de bois-SAD, d'un RPB et d'une unité de type calcite-SAD (Figure 1.1). Les unités composantes de la FL sont les suivantes (Rakotonimaro et al., 2018):

- 2 unités de prétraitement du Fe (50% copeaux de bois et 50% cendre de bois : CB50-A et CB50-B)
- 1 unité de traitement des SO_4^{2-} (10% de sable, 40% de copeaux de bois, 20% de fumier de volaille, 10% de compost et 20% de calcite : RPB)
- 1 unité de polissage (50% calcite et 50% copeaux de bois : C50).

Pour plus de représentativité, l'échantillonnage des solides dans les colonnes CB50-A, RPB et C50 a été réalisé à trois hauteurs: la partie supérieure (50-60 cm), la partie inférieure (0-10 cm) et la partie centrale, au milieu (30-40 cm), de chaque colonne.

Les résidus post-traitement de la FT ont été collectés au niveau du système installé sur le site minier restauré Lorraine (Latulipe, Témiscamingue, Québec). Les unités composantes de la FT sont les suivantes:

- 1 unité de neutralisation de l'acidité et de précipitation partielle des métaux (18% de copeaux de tremble, 10% de fumier de volaille, 12% de compost, 10% de sable et 50% de carbonate concassé: RPB1)
- 1 unité de traitement du Fe (100 % de cendres de bois: CB)

- 1 unité de polissage (36% de copeaux de tremble, 17% de fumier de volaille, 24% de compost, 21% de sable et 2% de carbonate concassé: RPB2).

Pour avoir plus de représentativité, les solides ont été échantillonnés à l'entrée (In) et à la sortie (Out) de chaque unité de traitement (Figure 1.1) : à 20 cm de profondeur, à 2 m après chaque piézomètre et à 1 m avant la fin de chaque unité. En totalité, six échantillons ont été prélevés (RPB1-In, RPB1-Out, CB-In, CB-Out, RPB2-In et RPB2-Out).

La troisième étape a visé l'évaluation de la mobilité des contaminants présents dans les solides post-traitement issus de la FL et de la FT. Après la collecte des résidus, ceux-ci ont fait l'objet d'une caractérisation approfondie (physico-chimique et minéralogique). La caractérisation physicochimique consistait à déterminer le pH de la pâte, l'humidité, la teneur en métaux, le carbone total (CT), le carbone inorganique (CI), le carbone organique (CO), le soufre total (ST), le soufre sulfate, les solides volatiles totaux (SVT) et les teneurs en sulfures volatils en milieu acide et métaux simultanément extractibles (SVA-MSE). La caractérisation minéralogique a servi pour identifier les phases minéralogiques présentes dans les résidus post-traitement ainsi que leur degré de cristallinité. Cette caractérisation a impliqué l'utilisation de trois méthodes d'identification : la méthode de diffraction des rayons X (DRX), l'observation à la microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse (MEB-EDS) et finalement la spectroscopie photoélectronique aux rayons X (XPS).

L'étude de la mobilité des contaminants présents dans les résidus a été effectuée au moyen des essais de lixiviation statique (unique et parallèle) et des essais cinétiques afin d'évaluer leur stabilité chimique. Le test TCLP, batch unique, était utilisé pour déterminer si un prétraitement de ces résidus est nécessaire avant leur élimination, pour évaluer la possibilité de leur co-disposition simultanée avec les déchets municipaux et enfin, pour classer les résidus. Le test de lixiviation à pH dépendant, batch parallèle, a été appliqué pour déterminer l'influence de la variation du pH sur la lixiviation des contaminants inorganiques dans les résidus post-traitement. Ce test vise également à déterminer le pouvoir tampon ou la capacité de neutralisation des résidus et à mieux évaluer la spéciation chimique et le comportement des contaminants dans différentes conditions environnementales en fonction du pH. L'objectif des essais cinétiques était de simuler les conditions de lixiviation sur le terrain (M/S) par l'évaluation du comportement environnemental des contaminants dans les résidus post-traitement. Étant limité par les quantités de résidus

provenant de la FL, ces derniers ont fait l'objet d'essais cinétiques en mini-cellules d'altérations. Les résidus provenant de la FT ont été testés dans des petites colonnes (diamètre intérieur de 20,3 cm et hauteur de 10,2 cm).

Finalement, afin de contrôler la réactivité des contaminants présents dans les solides post-traitement provenant de la FT et de limiter leur impact environnemental, ces derniers ont été traités par S/S. En totalité, six mélanges (M1 à M3, MR1 à MR3) ont été préparés et dont la composition en liant et solide est comme suit (Tableau 1.1).

Tableau 1.1 Proportions (%) des différents mélanges utilisés pour le traitement par S/S

	Matériaux	M1	M2	M3	MR1	MR2	MR3
Liants	Ciment Portland	20	4	10	20	4	10
	Scories	0	16	0	0	16	0
	Cendres volantes	0	0	10	0	0	10
Solides	Lorraine	32	32	32	0	0	0
	Cendre de bois	28	28	28	0	0	0
	Sable	20	20	20	80	80	80

Les solides des mélanges M1 à M3 (Figure 1.1) correspondent à 80% de la masse sèche et sont composés de 32% de solide de Lorraine, de 28% de cendres de cogénération (Wood Ash Industries, Kirkland Lake, Ontario) et de 20% de sable qui ont été préalablement homogénéisés. Les cendres de cogénération ont été utilisées dans le but de diminuer la teneur élevée en carbone organique et le sable a été utilisé pour renforcer la résistance mécanique du mélange. Le solide de Lorraine correspond à un mélange équi-massique de RPB1-In, RPB1-Out, CB-In, CB-Out, RPB2-In et RPB2-Out. Trois liants (ciment portland GU, scories ou laitiers de hauts fourneaux et cendres volantes type C) ont été testés pour évaluer la S/S. Les mélanges MR1 à MR3 correspondent aux mortiers de références dont le solide est constitué de 80% de sable mélangé avec 20% du liant. Plus des détails concernant le mode opératoire déployé lors de la fabrication des mortiers ainsi que les masses calculées sont fournis dans l'annexe A. Une fois préparé, les solides traités par S/S ont subi une caractérisation physicochimique, minéralogique, mécanique et environnementale afin d'évaluer l'efficacité du traitement par S/S dans la perspective d'une gestion appropriée de ces déchets conformément aux réglementations. Les analyses physicochimiques consistent à déterminer la qualité des eaux de pores après chaque cassage (28 jours, 56 jours, 120 jours et 365

jours) pour chaque mélange. Les analyses minéralogiques ont été réalisées en utilisant la DRX, la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et l'analyse thermogravimétrique (ATG). L'étude de la stabilité mécanique des solides traités par S/S a été réalisée par l'intermédiaire de l'essai de compression uniaxiale qui permet de déterminer la contrainte axiale maximale que le mortier peut supporter (ou uniaxial/unconfined compressive Strength, UCS). La caractérisation environnementale vise à étudier la stabilité chimique des résidus post-traitement traités par S/S. Pour ce faire, des tests de lixiviation statiques (tel que les tests TCLP, SPLP et CTEU-9) et semi-dynamique (tel que le test sur les monolithes) ont été réalisés. Plus de détails sur le mode opératoire utilisé sont fournis à l'annexe B.

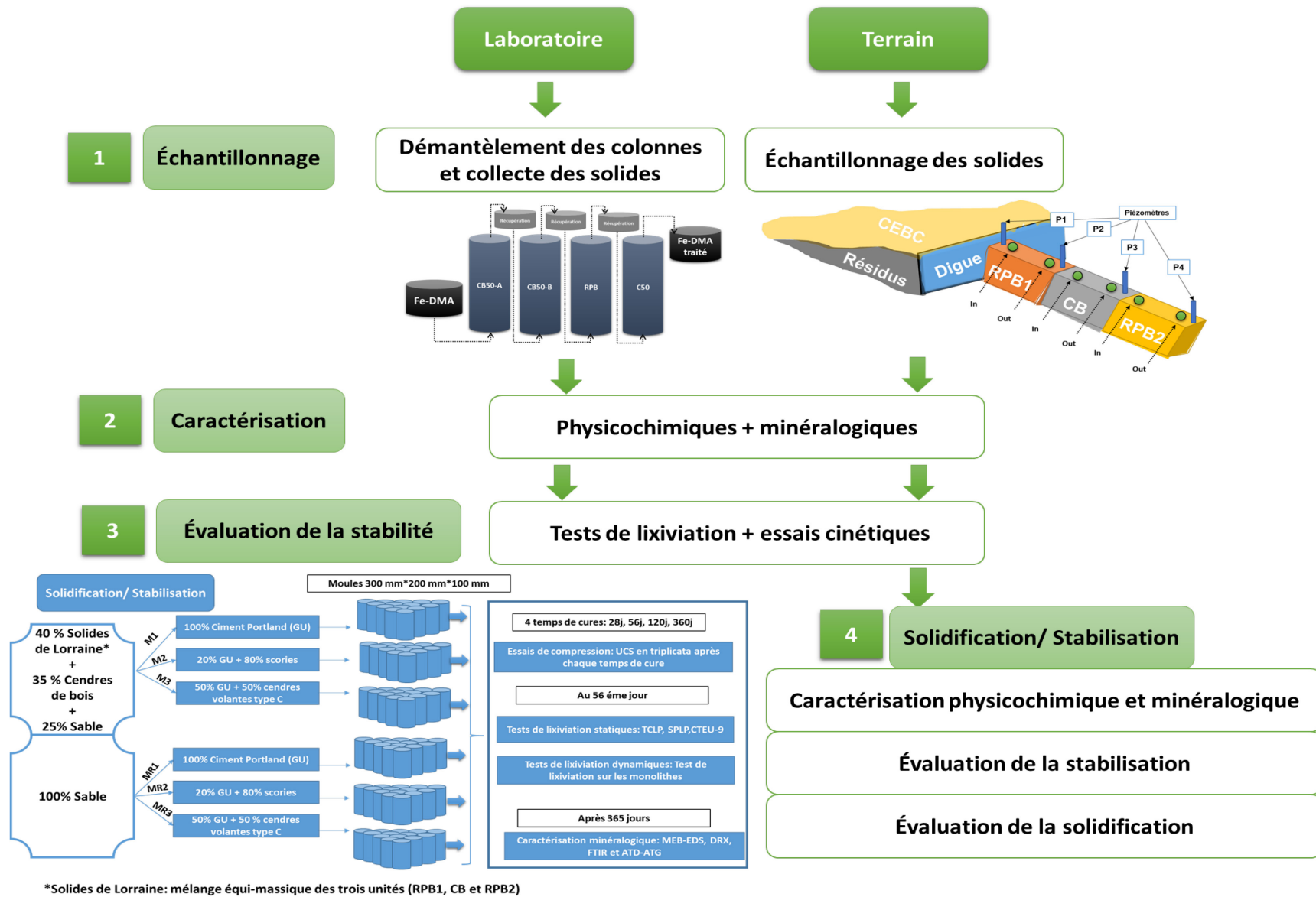


Figure 1.1 Étapes et méthodologie du projet de thèse

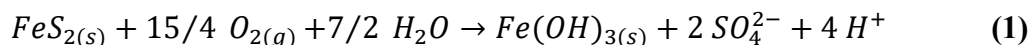
CHAPITRE 2 REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE

Ce chapitre est un complément de la revue de littérature présentée dans l'introduction des sections sous forme des articles (chapitres 4, 5, 6, 7, 8 et 9) de la thèse.

2.1 Formation et traitement du DMA

2.1.1 Formation du DMA

Le DMA provient d'un processus d'oxydation naturelle des sulfures (minéraux acidogènes), en particulier de la pyrite (FeS_2) et de la pyrrhotite ($Fe_{1-x}S$), au contact de l'eau et de l'oxygène et en absence d'agents neutralisants (minéraux acidivores) ou en leur présence en quantités insuffisantes (Skousen et al., 2017). La réaction globale d'oxydation de la pyrite par l'oxygène en présence d'eau est donnée par l'équation (1) (Lindsay et al., 2015; Nordstrom et al., 2015) :



2.1.2 Traitement du DMA

Pour limiter les impacts environnementaux significatifs, les eaux contaminées par le DMA doivent être collectées et traitées afin d'augmenter le pH et de diminuer les concentrations en métaux/métalloïdes et sulfates avant d'être rejetées dans l'environnement.

On distingue deux grands types de traitement du DMA : le traitement actif et le traitement passif (USEPA, 2014). Généralement, les systèmes actifs sont conçus pour des eaux à faible pH, forte charge en contaminants et à fort débit, tandis que les systèmes passifs sont plus appropriés pour les faibles débits et la contamination faible à moyenne. Les systèmes actifs et passifs du traitement du DMA peuvent être subdivisés en systèmes de traitement biologique (ou biochimiques) et abiotique (ou chimique) (Figure 2.1):

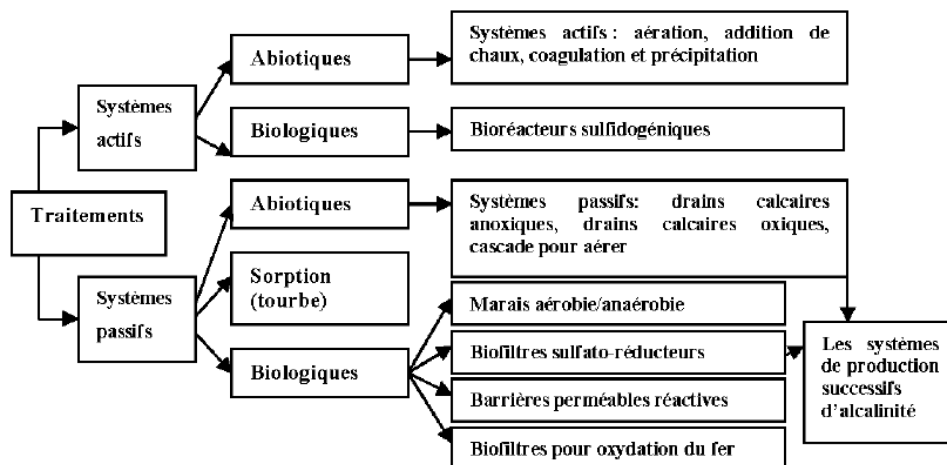


Figure 2.1 Approches biotiques et abiotiques de traitement du DMA (tiré de Genty, 2012)

2.1.2.1 Traitement actif du DMA

Le traitement actif est une approche qui nécessite une intervention régulière pour l'opération, l'entretien, la surveillance en continu et l'utilisation des sources d'énergie externe (USEPA, 2014).

Le traitement actif chimique consiste à collecter les eaux contaminées et à les traiter chimiquement. Il existe plusieurs méthodes chimiques de traitement du DMA à savoir : 1) la neutralisation à la chaux qui vise à augmenter le pH, l'alcalinité et à précipiter les métaux et les sulfates (Johnson et Hallberg, 2005; USEPA, 2014). Elle comprend les procédés de traitement conventionnels (Kuyucak et al., 2001; Macías et al., 2017) et le procédé de boues à haute densité (BHD) (Kuyucak et al., 2001; McDonald et al., 2006; Mackie et Walsh, 2015) qui consiste à recycler les boues qui ont un pouvoir neutralisant résiduel et qui accélère la précipitation des métaux et du sulfate (gypse), permettant ainsi d'économiser l'ajout de neutralisant; 2) les technologies électrochimiques qui sont considérées comme une alternative à la neutralisation et à la précipitation chimique (Bejan et Bunce, 2015; Radjenovic et Sedlak, 2015; Foudhaili et al., 2019) et 3) les procédés de séparation membranaire (Fornarelli et al., 2013; Pozo-Antonio et al., 2014).

Le traitement actif biologique repose sur la production d'alcalinité et l'enlèvement des métaux et des sulfates par précipitation (sous formes des sulfures métalliques peu solubles) sous l'activité des bactéries (Nodwell et Kratochvil, 2012). Parmi les systèmes de traitement biologique actifs, il y a les bioréacteurs à lit fluidisé, les réacteurs à membranes, les procédés BioSulphide® et ChemSulphide® de Bioteq, Biopaq, etc. (Nodwell et Kratochvil, 2012; Littlejohn et al., 2015). Les

technologies bio-électrochimiques telles que les piles à combustible microbienne sont aussi considérées comme un traitement biologique actif qui vise à précipiter les minéraux et à récupérer l'énergie produite (Luo et al., 2014; Pandey et al., 2016). Cependant, les applications à pleine échelle de ces systèmes ne sont pas encore disponibles (Bejan et Bunce, 2015; Rakotonimaro et al., 2017a; Foudhaili et al., 2019).

2.1.2.2 Traitement passif du DMA

Lors de la fermeture d'une mine, le traitement actif n'est pas considéré comme une option viable pour la restauration à long terme des sites (Skousen et al., 2017). Ainsi, la mise en œuvre des systèmes de traitement passif à la source de la pollution demeure une alternative intéressante pour traiter le DMA (Ayora et al., 2013 ; Hedin et al., 2013; USEPA, 2014; Skousen et al., 2017).

Le traitement passif chimique comprend les approches technologiques suivantes : 1) le drain anoxique calcaire (DAC; USEPA, 2014). L'effluent contaminé coule sous conditions anoxiques dans le drain par gravité. Le DMA dissout le calcaire en entraînant ainsi la libération des carbonates qui réduisent l'acidité et augmentent le pH ainsi que l'alcalinité de l'effluent (Genty et al., 2012b) ; 2) le drain calcaire oxique (DCO) qui correspond à une circulation du DMA dans une tranchée isolée de l'atmosphère. Le DMA est acheminé dans le DCO à partir d'une tranchée excavée dans le sol. Il y a donc contact avec l'air et ajout d'O₂ dissous. Ce type de drain favorise à la fois la production d'alcalinité et la précipitation des métaux et il est généralement recommandé pour traiter un DMA ayant déjà été en contact avec l'air (Cravotta et Ward, 2008).

Le traitement passif biochimique comprend les procédés suivants : 1) les réacteurs passifs biochimiques (RPBs) qui consistent en une excavation remplie d'un mélange réactif solide constitué de quatre groupes de composants [substrats, matériaux inertes, matériaux neutralisants et source de bactéries sulfato-réductrices (BSR)] (Neculita et al., 2007; Vasquez et al., 2016a; 2016b; Genty et al., 2017; Zhou et al., 2017). Ces RPBs sont utilisés pour augmenter le pH, produire de l'alcalinité et pour enlever les métaux et les sulfates présents dans le DMA en se basant sur l'activité des bactéries anaérobies, y compris les BSR (Neculita et al., 2007). Plusieurs RPBs ont été mis en place avec succès à grande échelle pour traiter les effluents contaminés (Kuyucak et al., 2006; Libéro, 2007; Gusek et al., 2011; Ness et al., 2014) ; 2) les marais artificiels qui sont des zones humides ou des écosystèmes conçus pour imiter les processus naturels associés à la végétation, au sol et aux microorganismes pour traiter le DMA en impliquant différents processus physiques,

chimiques et biologiques, notamment l'absorption des nutriments, la dégradation bactérienne (assimilation et transformation microbiologique), la filtration, l'oxydation, la précipitation et l'adsorption (Vymazal et Kröpfelová, 2011). Les marais artificiels ont été largement utilisés, en particulier dans les sites miniers abandonnés, en raison de leur rapport coût-efficacité ainsi que leurs faibles exigences relatives à la maintenance (USEPA, 2014; Peer et al., 2015) et 3) les barrières réactives perméables (BRPs) qui sont constituées d'une zone de traitement dans laquelle un matériau perméable réactif est placé et à travers lequel les eaux contaminées passent (USEPA, 2014; Shabalala et al., 2017). Les matériaux réactifs utilisés dans les BRPs sont : les métaux zéro valents (Madzin et al., 2016), le calcaire (Wang et al., 2016), l'apatite (Xu et al., 2016), le charbon actif (Grajales-Mesa et Malina, 2016), le compost et les zéolites (USEPA, 2014). Plusieurs exemples de systèmes de traitement passif chimique et biologique du DMA développés au laboratoire et sur le terrain sont données au Tableau 2.1.

De nombreux problèmes ont été rencontrés lors du fonctionnement des systèmes de traitement passif du DMA. Pour les DCOs, une diminution de la réactivité due à l'enrobage du calcaire par des précipités secondaires a été observée (Potvin, 2009; Genty, 2012; Rakotonimaro et al., 2018). Les RPBs ont présenté des problèmes de colmatage, une rétention moyenne du Fe (pour des concentrations élevées > 500 mg/L) et une diminution de l'efficacité pour des pH < 5 ou des potentiels d'oxydoréduction trop élevés (Neculita et al., 2007). Ainsi, pour améliorer l'efficacité de ces systèmes passifs et surmonter les problèmes déjà discutés, plusieurs techniques ont été testées à savoir : 1) les systèmes de réduction et de production d'alcalinité (SRPA) qui est un DAC recouvert par une couche de matière organique (compost, fumier, etc.), qui consomme de l' O_2 dissous et réduit Fe (III) en Fe (II). Une source supplémentaire de l'alcalinité peut être produite à partir des BSR dans la couche organique. La génération de H_2S et la précipitation subséquente des sulfures métalliques insolubles est également possible à l'intérieur de la couche organique, en fonction du temps de séjour de l'eau dans le système (Ayora et al., 2013); 2) le substrat alcalin dispersé (SAD) qui se compose d'un réactif alcalin à grains fins (communément calcaire $CaCO_3$) mélangé avec un matériau grossier, inerte, et à haute surface (généralement des copeaux ou des flocons de bois, etc.) de sorte que les surfaces de la matrice inerte sont partiellement recouvertes avec la substance réactive ce qui permet d'améliorer davantage la perméabilité du système (Ayora et al., 2013; Rakotonimaro et al., 2016).

Tableau 2.1 Systèmes de traitement passif sur les sites miniers abandonnés

Technologie	Échelle	Site	Système de traitement	Contaminants à traiter	Références
Drain anoxique calcaire	Grande	Mine Morrison, ouest de la Pennsylvanie, E.-U	Drain anoxique calcaire à 92% de CaCO ₃	Fe, Mn, Al, Co, Ni, Zn	Watzlaf et al. (2000)
		‘Friendship Hill National Historic Site’ Fayetteville, Pennsylvanie, E.-U	Procédé utilisant un drain de calcaire fluidisé	Fe, Al, Mn	Sibrell et al. (2003)
Drain oxique calcaire	Pilote	‘Reevesdale Mine South Dip Tunnel’ Anthracite Coalfield, Pennsylvanie, E.-U.	1450 tonnes métriques de calcite de grande pureté suivies de deux marais de 0,7 m de profondeur	Al, Fe, Mn	Cravotta (2008)
Barrières réactives perméables	Pilote	Site minier en Colombie Britannique, Canada	Réacteur passif biochimique composé de compost et BSR	Cu, Cd, Co, Ni, Zn	Ludwig et al. (2002)
		Site Durango (projet UMTRA), Colorado, E.-U	Barrière perméable réactive composée de diverses formes de fer métallique	U, Se, Mo, As	Dwyer et Marozas (1997)
	Grande	Mine de Nickel Rim, Sudbury, Ontario, Canada	20% de compost municipal, 20% de paillis de feuilles, 9% de copeaux de bois, 50% de gravier, et 1% de calcaire entre 2 couches de sable	Al, Cu, Fe, Ni, Zn	Mayer et al. (2006)
		Mine de pyrite Aznalcóllar, Espagne	Barrière réactive perméable composée d'un mélange de calcaire et de compost végétal	Zn, Al, Cu, SO ₄ ²⁻	Gibert et al. (2011)
		‘Success Mine and Mill’, Shoshone County, Idaho, E.-U.	Barrière réactive perméable composée d’apatite II TM (dérivés d’os de poisson transformés) avec des BSR	Cd, Pb, Zn, SO ₄ ²⁻	Conca et Wright (2006)
Marais artificiels	Pilote	Ferrara, Italie	Marais sous-surfaciques à flux horizontal	Cu, Ni, Zn	Galletti et al. (2010)
		Mine Kristineberg, Suède	4 marais à écoulement horizontal en surface	Fe, Zn, Cu, Cd	Nyquist et Greger (2009)
	Grande	Marchand PTS, Pennsylvanie, E.-U.	6 étangs connectés avec un marais artificiel	Fe	Hedin (2013)
		Mine de Pb/Zn, Province Guangdong, Chine	Marais artificiels végétalisés et étang de stabilisation	Pb, Zn, Cd	Yang et al. (2006)
		Kanata, Ontario, Canada	Marais à écoulement en surface	Fe, Mn	Goulet et Pick (2001)
Réacteurs passifs biochimiques	Pilote	Mine de charbon Tab Simco, Illinois, E.-U	5 réacteurs passifs biochimiques	Fe, Al, Cu, Cd, Zn, Ni	Lefticariu et al. (2016)
		Site minier à Grand Junction, Colorado, E.-U	Réacteur passif biochimique à bactéries réductrices de sélénate	Se	Rutkowski et al. (2010)
	Grande	Mine Golinsky, Californie, E.-U	Réacteur passif biochimique à flux vertical avec bassin de mélange	Fe, Al, Cu, Zn, Cd, Mn	Gusek et al. (2011)
		Mine Wood Cadillac, Québec, Canada	Biofiltre : avec BSR	As	Libéro (2007)

La méthode CaCO_3 -SAD a permis de traiter efficacement les métaux trivalents mais pas les métaux divalents (Fe, Zn, Mn, Cu, Pb, Ni, Cd, Co) (Ayora et al., 2013). Le système MgO-SAD, composé de grains fins de magnésie caustique dispersés dans une matrice de copeaux de bois, a été prouvé efficace pour l'enlèvement complet des métaux divalents pour une eau préalablement traitée avec de la calcite à l'échelle du laboratoire et du terrain (Ayora et al., 2013) ; 3) le concept de lagon à oxydation naturelle du Fe, qui a été montré efficace pour prétraiter passivement le DMA à moyenne concentration en Fe (275 mg/L; Macías et al., 2012b) ; 4) l'utilisation des matériaux naturels et des déchets industriels modifiés chimiquement et thermiquement pour retenir les métaux dans le DMA ou le DMN (Calugaru et al., 2016; 2018).

2.1.2.3 Traitement passif du DMA ferrifère

Le Fe(II) est considéré comme un problème majeur lors du traitement du DMA. En effet, le Fe(II) se transforme en Fe(III), qui précipite sous forme d'hydroxyde de fer ferrique $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$, générant une quantité importante d'ions H^+ et diminuant ainsi le pH : il s'agit d'une acidité résiduelle (Taylor et al., 2005; Lindsay et al., 2015). Il est donc indispensable de précipiter/enlever le Fe(II) présent dans le DMA avant de le rejeter. Le Tableau 2.2 résume plusieurs études qui ont déjà été réalisées pour traiter le DMA ferrifère (Fe-DMA) (concentration en Fe > 500 mg/L). Différentes technologies de traitement ont été développées à échelle laboratoire et terrain. L'efficacité du traitement du Fe-DMA varie d'une manière importante entre les différentes échelles en fonction de la composition chimique (en Fe et en sulfates) et du pH de l'effluent à traiter. Toutefois, tous les systèmes impliquant une seule unité de traitement s'avèrent inefficace pour traiter le Fe-DMA. En effet, les concentrations en Fe dans les effluents traités ne respectaient pas les normes de rejets ou les concentrations limites acceptables (ex. 3 mg/L au Québec et aux États-Unis).

Ainsi, étant donné que l'efficacité des systèmes classiques de traitement du DMA fortement contaminé est limitée (Tableau 2.3), il est indispensable d'intégrer d'autres filières de traitement ou une combinaison de plusieurs unités de traitement classique pour traiter le DMA fortement contaminé (Caraballo et al., 2011; Maciàs et al., 2012a; Rakotonimaro et al., 2018). Ces systèmes peuvent être constitués par la combinaison de systèmes de production d'alcalinité et/ou précipitation des métaux de type DAC, DCO, RPBs et SAD. Une vue d'ensemble des filières de traitement passif des effluents contaminés sur terrain est fournie dans le Tableau 2.3.

Tableau 2.2 Systèmes de traitement passif du DMA ferrifère

Système(s) de traitement	Essais	Caractéristiques initiales du DMA			Caractéristiques finales du DMA			Références
		pH	Fer (mg/L)	Sulfates (mg/L)	pH	Fer (mg/L)	Sulfates (mg/L)	
RPB	En colonne	6,8	500	2580	7-8,5	<200	1300	Chang et al. (2000)
		2,5	550	2500	6-7,5	9-290	30-905	Costa et al. (2009)
		2,3	1800	2700	6,5	70	1330	Harris et Ragusa (2001)
		5,5-6	300-1200	1000-4000	6,5-7	0,01-220	20-1000	Waybrant et al. (2002)
		2,89-5,69	504-1066	4022	6-6,3	131 ¹ -234 ²	-	Neculita et al. (2008a)
		3-4	500	5395	6,1-6,5	77* - 91*	14*	Rakotonimaro et al. (2017b)
	2,8	1000-4000	9000	6.1	22-50*	7*	Genty et al. (2018)	
	Sur site	2,3	735	-	5,5	215	-	Guesk et Wildeman (1997)
SRPA	Sur site	3,58	787	3034	6,47	37,3	1352	Barton et Karathanasis (1999)
DAC	Sur site	2,3	1416	6719	6,2	202	2227	Hedin et Watzlaf (1994)
		4,3	589	2825	5,5	507	2655	
CB-SAD	Réacteur batch	4	2500	5395	6,65	99,9*	18-40*	Rakotonimaro et al. (2016)
CaCO ₃ -SAD					5,62	66*	< 10*	
CaMg(CO ₃) ₂ -SAD					5,08	66*	< 10*	
CB-SAD	En colonne	3-4	2500±171	5395±988	8,3	17*-62*	7.5*-37*	Rakotonimaro et al. (2017b)
CaCO ₃ -SAD					6-7	73*	47*	

* : % d'enlèvement, ¹ : TRH= 7,3 jours, ² : TRH= 10 jours

L'étude de Genty et al. (2016), pour le traitement du Fe-DMA sur le site minier de Lorraine, Québec, Canada, à l'aide d'un système passif à trois unités installées en 2011, a montré que le pH (~ 6) et la plupart des métaux (As < 0,01 mg/L, Cu < 0,01 mg/L, Ni < 0,004 mg/L, Pb < 0,007 mg/L et Zn ~ 0,055 mg/L) respectaient les limites réglementaires de rejet de la Directive 019, à l'exception du Fe qui restait élevé (malgré la diminution de 1800 mg/L à 390 mg/L). Cette forte concentration en Fe dans l'effluent traité est due à la détérioration (ex. colmatage) des performances de l'unité de cendres de bois et de certains écoulements en surface apparues depuis 2013. L'étude de Rakotonimaro et al. (2018) a été réalisée ensuite pour évaluer l'efficacité de traitement d'un Fe-DMA fortement contaminé (pH = 3,04; 2350 ± 330 mg/L Fe_{tot}, 5073 mg /L SO₄²⁻) à long terme et améliorer l'écoulement (propriété hydraulique) à travers la filière installée sur le site Lorraine. La nouvelle filière, testée à l'échelle pilote de laboratoire, est composée d'une unité de CB-SAD, un RPB et une unité CaCO₃-SAD. Les résultats obtenus ont montré que le pH augmentait à 8,1 et que l'élimination du Fe et du sulfate dépassait 99% et 46-74%, respectivement.

Tableau 2.3 Filière de traitement passif du DMA sur terrain

Échelle	Site	Système de traitement	Contaminants à traiter	Références
Échelle pilote	Mine Williams Brothers, California, E.-U.	Canal de roche d'aération, cuve de décantation, biofiltre de tourbe, RPB, canal de ré-aération à base de calcaire	Cu, Ni, Zn, Fe, Mn	Clyde et al. (2016)
	Merrick Landfill, North Bay, Ontario, Canada	Filtre à lit bactérien composé de tourbe et de copeaux de bois	Al, Fe, Mn, Sr, Zn	Speer et al. (2012)
	Mine Monte Romero, Iberian Peninsula, Espagne	Lagune d'oxydation naturelle de Fe, réacteur CaCO ₃ -SAD, ponds de décantation, cascade d'aération, réacteur MgO-SAD	Zn, Mn, Cd, Co, Ni	Macías et al. (2012c)
	Lorraine, Témiscamingue, Québec, Canada	Drains dolomitiques, RPB, cendres de bois	Fe, SO ₄ ²⁻	Genty et al. (2016)
Grande échelle	Mine Surething, Elliston, Montana, E.-U.	RPB (1), DAC, RPB (2), pond d'aération, DAC	Al, As, Cd, Cu, Fe, Pb, Zn, Mn	Bless et al. (2006)
	Fonderie Teck Metals, Trail, Colombie Britannique, Canada	RPBs anaérobies à flux vertical (2), marais à écoulement horizontal en surface (3), filtre à sable et étang d'accumulation	As, Cd, Zn	Duncan (2010)

2.2 Caractérisation, stabilité et gestion des boues de traitement du DMA

Qu'ils soient actifs ou passifs, chimiques et/ou biochimiques, les systèmes de traitement du DMA génèrent des boues qui diffèrent d'un point de vue composition chimique, minéralogie, propriétés physiques et stabilité géochimique et environnementale à long terme.

2.2.1 Caractérisation des boues de traitement du DMA

2.2.1.1 Boues de traitement actif du DMA

Les procédés conventionnels de précipitation produisent des boues avec moins de 5% de matières solides, alors que les procédés BHD génèrent des boues plus denses (> 20% de matières solides) et qui sont chimiquement plus stables en raison de la recirculation d'une certaine proportion des boues ayant un potentiel de neutralisation résiduel (Coulton et al., 2003; Johnson et Hallberg, 2005). Les boues issues du traitement actif chimique du DMA ont des valeurs de pH élevées entre 8,2 et 8,5. Ceci peut leur conférer l'avantage d'être utilisées en tant qu'agent de neutralisation (Zinck, 2005; Zinck et al., 2013; Rakotonimaro et al., 2017a). Les boues obtenues à partir des procédés conventionnels de traitement sont fortement aqueuses (95-98% d'eau) à composition multiple dont la déshydratation est difficile et coûteuse en raison de l'utilisation d'agents épaississants et floculants (Djedidi et al., 2009). Les boues de traitement actif renferment plusieurs métaux notamment du Fe, de l'Al, du Zn, du Ca, du Mg, etc. (Zinck et al., 1997; McDonald et al., 2006). Plusieurs espèces de métaux et metalloïdes pourraient également être présentes dépendamment de la qualité de l'eau contaminée. Les procédés BHD produisent des boues à particules plus petites et les tailles de particules mesurées pour des boues fraîches sont supérieures à celles des boues âgées (Zinck et al., 1997). Une étude réalisée par Zinck et al. (1997) a permis de mettre en évidence que la teneur en solides des boues issues des procédés BHD se situait entre 2,4% et 32,8% et qu'une augmentation de 25% de la teneur en matières sèches a été observée lors du vieillissement des boues. De plus, les résultats ont montré que les valeurs du potentiel Eh étaient variables (58 – 315 mV) et que les boues âgées avaient les valeurs de Eh les moins élevées. Par ailleurs, la composition minéralogique renferme essentiellement des systèmes cristallins et amorphes d'(oxy)hydroxydes de Fe et d'Al tels que la ferrihydrite $[\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_3 \cdot 0.5(\text{H}_2\text{O})]$, la goethite $[\alpha\text{-FeO}(\text{OH})]$, la schwertmannite $[\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}]$, la basaluminite

[$\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$] et concernant le Ca, il a été trouvé sous forme de gypse [$\text{CaSO}_4\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$], de bassanite [$\text{CaSO}_4\cdot 0.5(\text{H}_2\text{O})$] et de calcite (CaCO_3) (Zinck et al., 1997; Zinck, 2005). Généralement, la ferrihydrite et la schwertmannite sont des phases métastables qui ont tendance à se transformer en goethite, plus stable, lors du vieillissement de la boue (Acero et al., 2006). Pour les systèmes qui utilisent le lait de chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$ comme agent neutralisant (CaO mélangé avec de l'eau), les boues étaient principalement constituées de la calcite, de gypse et des phases de Fe hydratée (comme la ferrihydrite), faiblement cristalline, à laquelle de nombreux métaux étaient associés (Beauchemin et al., 2010). En raison de leur nature non cristalline et de l'abondance de particules nanométriques, les boues de neutralisation sont difficiles à caractériser par des approches minéralogiques classiques et la spéciation des métaux/métalloïdes est encore mal comprise (Beauchemin et al., 2010). Une étude plus récente de Macías et al. (2017) sur les boues de traitement actif du DMA par neutralisation CaO et/ou MgO suivie par une agitation et une sédimentation a montré que ces déchets solides sont riches en métaux notamment en Ca et en Mg provenant principalement de l'agent neutralisant utilisé ainsi qu'en Zn, en Mn, en Fe, en Al, en Cu et en S provenant du DMA. Ces boues ont une densité à sec de $1,9 \text{ g/cm}^3$ et une teneur en eau d'environ 30%. Les phases minéralogiques ont montré la présence de gypse nouvellement formé, favorisé par les teneurs importantes en Ca et en SO_4^{2-} provenant de l'agent neutralisant et du DMA, respectivement. Ces boues renferment également des (oxy)hydroxydes métalliques ainsi que des (oxy)hydroxysulfates.

Plusieurs modélisations géochimiques (tels que PHREEQC et VMINTEQ) ont également été réalisées pour prédire les propriétés des boues générées lors du traitement actif chimique du drainage minier en se basant sur le type de traitement et les agents alcalins utilisés (Koide et al., 2012). Concernant le traitement actif biologique, ces systèmes ne génèrent pas de boues mais permettent plutôt une récupération sélective des précipités (métaux et sulfures métalliques) qui seront par la suite utiles pour d'autres applications (Rose, 2013; Johnson, 2014).

2.2.1.2 Boues de traitement passif du DMA

Les boues de traitement passif du DMA ont généralement une densité de tassement élevée (0,12–0,28 kg/L), une faible viscosité intrinsèque (5,23-15,99 cm^3/g), une faible résistance spécifique à la filtration ($\sim 1010 \text{ m/kg}$) et un faible coefficient de compressibilité (0,28-0,68) (Dempsey et Jeon,

2001). De plus, le pH de la pâte des boues est aux alentours de 7 (Dempsey et Jeon, 2001; Neculita et al., 2008b).

Pour les systèmes de traitement passif chimique utilisant des cendres de bois, la caractérisation des précipités montre bien qu'il y avait eu formation de la goethite, de gypse, de la lépidocrocite [γ -FeO(OH)] et plus rarement de la jarosite [$KFe_3(OH)_6(SO_4)_2$] à la surface des matériaux réactifs (Genty et al., 2012c). Pour un système de traitement utilisant du CaCO₃-SAD à pleine échelle sur le site Mina Esperanza en Espagne, les boues de traitement présentaient des précipités riches en Fe et en Al, où la présence de la schwertmannite et de la goethite a été confirmée (Caraballo et al., 2011; Macías et al., 2012a; 2012c). Les précipités riches en Al contiennent généralement du S, du Ca et du Cu sous la forme d'hydrobasaluminite $Al_4(SO_4)(OH)_{10} \cdot 12-36(H_2O)$, de gypse et de calcite (Caraballo et al., 2011; Pérez-López et al., 2011; Macías et al., 2012c). Pour les systèmes de traitement qui utilisent le MgO-SAD testés à l'échelle pilote sur le site abandonné de Monte Romero en Espagne, les boues de traitement passif du DMA présentaient des précipités riches en Zn. Ces précipités étaient formés par des constituants majeurs (Zn, Mg, Ca et Mn) sous forme d'hydrozincite $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ et de loseyite $(Mn, Zn)_7(CO_3)_2(OH)_{10}$ avec des teneurs faibles en Cd, en Co et en Ni (Pérez-López et al., 2011; Macías et al., 2012c).

Les boues de traitement passif biochimique issues des RPBs renferment des phases d'(oxy)hydroxydes, des minéraux carbonatés et des sulfures métalliques contenant du Fe, du Cd, du Ni et du Zn (Neculita et al., 2008b; Rakotonimaro et al., 2017b). Les mécanismes d'enlèvement des métaux identifiés étaient principalement l'adsorption, des mécanismes de transfert (ou rétention à la surface) liés à la matière organique (pour Cd, Ni et Zn) et la précipitation sous forme d'(oxy)hydroxydes pour le Fe et le Mn (Neculita et al., 2008b; Potvin, 2009). Le Fe était présent sous forme de goethite et de lépidocrocite alors que les carbonates étaient présents sous forme de calcite et d'oxamite $[(NH_2)_2(CO_2)2H_2O]$. Les boues de traitement contenaient des sulfures sous forme de makinawite (FeS), de greigite (Fe₃S₄), de pyrite, de chalcopryrite (CuFeS₂) ainsi que des sulfates sous forme de gypse (Neculita et al., 2008b). Des phases d'(oxy)hydroxydes composés principalement de Fe et d'O, avec d'autres métaux dans la structure tels que le S, le Ni et le Zn ont également été trouvées (Neculita et al., 2008b). En plus du Fe, ces boues renferment aussi de l'Al qui provient principalement de la précipitation d'hydroxydes amorphes à un pH supérieur à 5 (Genty et al., 2017; 2018). Il y a aussi d'autres métaux, comme le Ni, le Zn, le Pb, le Cr et le Cd qui peuvent être enlevés des eaux de drainage minier par précipitation, par co-précipitation et par

sorption à la surface des cendres volantes et des (oxy)hydroxydes amorphes de Fe et d'Al (Genty et al., 2017; Rakotonimaro et al., 2016; 2017a). En outre, ces boues renferment des sulfates sous formes de gypse, d'anhydrite ou d'ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$) (Genty et al., 2017).

2.2.2 Stabilité des boues de traitement du DMA

Les principaux facteurs qui influencent la stabilité des boues de traitement du DMA sont :

- Le pH lixiviant

C'est le pH de l'eau à laquelle la boue pourrait être exposée. Plus le pH lixiviant est faible, plus la mobilité des métaux augmente. Toutes les boues (actif/passif, chimique/biologique) deviennent instables si elles sont exposées à des quantités suffisantes d'acide (Rakotonimaro et al., 2017a). Par exemple, une étude a montré qu'une boue riche en zinc (> 10% de Zn) exposée à un pH de 8,5 peut lixivier du Zn en faibles quantités. Cependant, la mobilisation du zinc peut atteindre les 30 mg/L si la même boue est exposée à un pH de 6,5 (Zinck, 2005).

- Le procédé de traitement

Le degré de stabilité des boues est indirectement lié au type de procédé de traitement utilisé. Dans les systèmes conventionnels de traitement à la chaux, la quantité de chaux consommée est élevée, ce qui aboutit à l'obtention de boues ayant un excès d'alcalinité. Par contre, les systèmes BHD ont un meilleur contrôle du pH, ce qui augmente le rendement d'utilisation de la chaux et produit des boues ayant des composants cristallins en contrôlant le mécanisme de précipitation (Zinck, 2005).

- La cristallinité de la boue

La libération d'un métal à partir des précipités cristallins est généralement inférieure à celle des matériaux amorphes ou mal cristallisés. D'une façon générale, plus le minéral est cristallin, moins d'éléments traces peuvent se retrouver dans sa structure ou être absorbés à sa surface (Acero et al., 2006). Ainsi, la stabilité des boues dépend de la stabilité des phases amorphes. Cette caractéristique est d'importance pour évaluer si les précipités sont potentiellement toxiques ou non pour l'environnement à long terme (McDonald et al., 2006; Acero et al., 2006; Consani et al., 2016).

- La composition de l'eau traitée

La composition et les caractéristiques des effluents varient d'un site à un autre. Par conséquent, ce qui est efficace pour un site ne sera pas nécessairement efficace à un autre site. La stabilité des

boues est influencée par la présence de plusieurs éléments et en particulier par le rapport Fe (II)/Fe (III) et la présence de sulfates. Par exemple, Zinck et al. (1999) ont constaté qu'une proportion élevée de Fe (III) dans l'eau brute augmente la densité de la boue ainsi que sa décantation. Cependant, la quantité de Zn lixivié à partir des boues étudiées a augmenté avec l'augmentation de la concentration en Fe (III) dans l'eau brute.

- L'excès d'alcalinité

L'excès de l'alcalinité sert à diminuer la lixiviation des métaux et à augmenter ainsi la stabilité des boues à court terme, en tamponnant le pH dans la zone neutre ou alcaline (Zinck, 2005).

- Le vieillissement des boues

Dans les études sur le terrain et au laboratoire, la mobilité des métaux présents dans les boues diminue avec le vieillissement de ces dernières (Zinck et al., 1999). Il semble que les boues âgées ont tendance à moins lixivier les métaux présents que les boues fraîches. En effet, les boues âgées peuvent présenter une plus grande stabilité que les boues fraîches en raison d'une teneur plus élevée en solides totaux (25% ou plus) et la recristallisation des minéraux secondaires (Zinck et al., 1997).

2.2.2.1 Stabilité des boues de traitement actif du DMA

En raison de leur faible teneur en solides, les boues de traitement actif issues des systèmes de traitement conventionnel sont volumineuses, difficiles à déshydrater et ont une faible stabilité chimique (McDonald et al., 2006). De plus, la stabilité à long terme des métaux et métalloïdes présents dans ces boues est mal connue et devrait être encore mieux évaluée (Beauchemin, 2010). Les résultats du test de lixiviation par acide fort (SALT) proposé par McDonald et al. (2006) sur une boue provenant d'un système de traitement BHD ont montré que, une fois que le potentiel de neutralisation (PN) a été consommé, les éléments commencent à être lessivés (McDonald et al., 2006). Par conséquent, les boues BHD doivent être préservées au moins à un pH d'environ 7 pour maintenir leur stabilité chimique (Rakotonimaro et al., 2017a).

Les essais de lixiviation EN 12457-2 et Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) peuvent parfois donner des résultats différents lors de l'évaluation de la stabilité des boues de traitement actif du DMA (Macías et al., 2017). En effet, les résultats de ces deux essais de lixiviation sur les boues provenant du traitement actif chimique du DMA ont révélé une divergence complète, classifiant les déchets à la fois comme inertes (selon le TCLP) et incompatibles pour être

éliminés dans des décharges de déchets dangereux (selon EN 12457-2) (Macías et al., 2017). À cet égard, la caractérisation environnementale des déchets par la procédure d'extraction séquentielle (PES) était en concordance avec les interprétations du test de lixiviation EN 12457-2, renforçant la dangerosité de ce type de résidus et indiquant qu'ils devraient être traités avant leur déposition ou co-déposition. Ces déchets nécessitent une gestion attentive à cause de la libération de concentrations élevées en métaux tels que le Cd, le Zn et l'Al lors d'une interaction avec les eaux de pluies et les acides organiques, résultant en un dépassement des seuils réglementaires (Macías et al., 2017).

2.2.2.2 Stabilité des boues de traitement passif du DMA

L'ensemble des études qui ont été effectuées sur la stabilité des boues de traitement passif du DMA sont représentées dans le Tableau C.1 (Annexe C). La grande stabilité chimique des boues issus des DCOs, des drains calcaires et des zones humides aérobies est principalement due aux (oxy)hydroxydes de Fe qui peuvent être impliqués pour immobiliser d'autres métaux dans leur structure et qui restent stables en milieu aéré (Zinck, 2005; Rakotonimaro et al., 2017a).

La stabilité des boues des RPBs et la mobilité potentielle des précipités métalliques pourraient être évaluées par les tests de lixiviation (TCLP, PES, etc.) et par des analyses minéralogiques soutenues par modélisation d'équilibre thermodynamique. Les boues de traitement du Fe-DMA issues des RPBs ont montré que l'Al, le Cr et le Pb étaient principalement présents sous des formes relativement stables, tandis que le Cd se trouvait dans la fraction soluble et échangeable, indiquant une possible remobilisation dans des conditions spécifiques de pH-Eh (Rakotonimaro et al., 2017a). De plus, ces résultats ont mis en évidence que les métaux (Fe, Mn, Ni et Zn) étaient liés aux fractions réductibles ou aux (oxy)hydroxydes du Fe et de Mn, mais qu'ils étaient également présents dans les fractions oxydables ou liés à la matière organique (Genty et al., 2012a; Rakotonimaro et al., 2016). La modélisation géochimique a prédit que la précipitation du Fe était sous la forme de goethite, car la plus grande partie du Fe était trouvée dans la phase réductible (Rakotonimaro et al., 2017b; Genty et al., 2018). Ces résultats suggèrent également que les métaux étaient relativement stables dans des conditions oxydantes. Néanmoins, les boues issues des RPBs doivent être stockées dans une eau non acide (pH près de la neutralité) pour éviter la remobilisation des métaux (Rakotonimaro et al., 2017a).

La stabilité des boues de cendre de bois a montré que le Fe, le Mn, le Ni et le Zn sont liés aux fractions réductibles ou (oxy)hydroxyde de Fe et de Mn. Ces métaux sont également présents dans la fraction oxydable ou dans la fraction liée à la matière organique (Genty et al., 2012a). Le Fe a été principalement stabilisé sous fraction réductible, ce qui confirme la précipitation éventuelle de la goethite observée par des analyses DRX et prédite par la modélisation géochimique; ceci est vrai aussi pour le Mn, le Pb et le Zn (Genty et al., 2012a). En effet, les formes (oxy)hydroxydes représentent des phases relativement stables pour ces métaux (Genty et al., 2012a). Cependant, il a été montré que la présence de Mn et de Ni n'étaient pas négligeable dans la fraction soluble ou échangeable et dès lors, des précautions doivent être prises pour éviter la remobilisation de ces éléments (Genty et al., 2012a). Ainsi, tout contact avec de l'eau est à éviter. Une faible mobilité potentielle pour le Mn et le Fe, qui se trouvaient principalement dans la fraction résiduelle, a également été trouvée pour des boues issues du traitement de Fe-DMA (Neculita et al., 2008b). Par contre, une autre fraction du Fe a été récupérée dans la fraction réductible. Le Ni et le Zn ont été retrouvés dans les fractions réductible, oxydable et résiduelle, alors que le Cd n'a été récupéré que dans la fraction oxydable (Neculita et al., 2008b). De ce fait, bien que les métaux soient immobiles pendant le traitement RPB, leur mobilité pourrait augmenter à partir de mélanges réactifs épuisés, si elles sont stockées de manière inappropriée (Neculita et al., 2008b). Ainsi, le stockage des boues provenant des RPBs dans l'eau à pH neutre serait approprié. Donc, des études supplémentaires sur la stabilité des métaux dans les mélanges réactifs usés sont nécessaires.

Pour les boues du système CaCO_3 -SAD riches en Fe, il a été montré que le Fe et le S sont les principaux constituants les plus stables. Cependant, l'Al, le Zn, le Cu, le Mn et le Co sont libérés de la fraction soluble marquant ainsi le caractère instable de ces boues (Macías et al., 2012a). Par ailleurs, la lixiviation de la boue du système CaCO_3 -SAD riche, cette fois-ci, en Al a indiqué que l'Al, le S, le Ca, le Cu, le Mg, le Zn et le Mn sont les principaux polluants lessivés de la fraction mobile ou soluble après la PES (Macías et al., 2012a). Finalement, pour la boue du système MgO-SAD riche en Zn, à l'exception du Fe, du S et de l'As, les métaux étaient principalement libérés de la fraction réductible avec des valeurs élevées (Macías et al., 2012a). Basés sur les tests EN 12457-2 et TCLP qui ont été effectués sur les mêmes boues (CaCO_3 -SAD riche en Fe, en Al et MgO-SAD riche en Zn), les concentrations obtenues en As, en Ba, en Cd, en Cr, en Ni et en Pb ont permis de classer les trois boues comme inerte (MgO-SAD riche en Zn), non dangereuse (CaCO_3 -SAD riche en Al), dangereuse (CaCO_3 -SAD riche en Fe) et ont suggéré leur élimination dans un

environnement sec (Macías et al., 2012a; Rakotonimaro et al., 2017a). Cependant, si les concentrations en Fe, en Zn et autres éléments avaient été prises en compte, ces résidus pourraient être dans ce cas considérés comme dangereux (Macías et al., 2012a). Par conséquent, le mode de stockage recommandé pour les résidus de type SAD riches en Al et en Zn est, soit un dépôt de surface couvert, soit un tas de déchets, tandis que les résidus riches en Fe pourraient être co-disposés avec les déchets municipaux (Macías et al., 2012a; Rakotonimaro et al., 2017a).

2.2.3 Gestion des boues de traitement du DMA

La gestion des boues varie beaucoup d'un site à l'autre et dépend en partie du type de boue produite (boues à faible densité, à haute densité ou déshydratées). Les boues peuvent être stockées avec ou sans couverture d'eau, avec les résidus et, occasionnellement, avec des boues d'épuration (Beauchemin et al., 2010). En raison de l'ampleur du problème environnemental du DMA et du potentiel économique inexploité de ces boues riches en métaux, la recherche d'applications et de valorisation de ces déchets est nécessaire. Généralement, pour concevoir la stratégie de gestion la plus appropriée pour les boues, plusieurs facteurs devraient être pris en considération : (1) la masse des boues; (2) la capacité de déshydratation de la boue ; (3) la densité de la boue; (3) le volume des boues ; (4) la stabilité chimique et physique ; (5) la composition des boues ; (6) la disponibilité de l'emplacement d'élimination et (7) les coûts (Zinck, 2005; Zinck et Griffith, 2013). Ainsi, deux principaux modes de gestion de ces boues peuvent être envisagés :

2.2.3.1 Disposition et élimination des boues de traitement du DMA

Les boues destinées à l'élimination nécessitent souvent un conditionnement, qui comprend la déshydratation, un prétraitement et/ou un traitement par stabilisation/solidification (S/S) chimique, afin de mieux gérer l'espace de stockage ainsi que pour stabiliser/fixer chimiquement les contaminants (Ma et al., 2019).

Avant son élimination, la boue devrait être déshydratée et épaissie. Le but de réduire le volume par épaississement est de diminuer les coûts des étapes ultérieures de traitement des boues (Rakotonimaro et al., 2017a). La déshydratation des boues donne un matériau semi-solide plus facile à manipuler qui peut être pelleté, déplacé avec des tracteurs, transporté par des convoyeurs, etc. La capacité de déshydratation des boues dépend de la taille, de la morphologie et de la charge de surface des particules (Zinck, 2005). La déshydratation est nécessaire avant de jeter les boues

dans les sites de décharges afin de réduire la production de lixiviat (Turovskiy et Mathai, 2006). Les différentes techniques de densification des boues (déshydratation et épaissement) sont fournies dans le Tableau C.2 (Annexe C). Avant la déshydratation, les boues doivent être conditionnées (ou doivent subir un prétraitement) afin d'améliorer l'élimination de l'eau (Zinck, 2005). Le conditionnement des boues inclut souvent l'utilisation des produits chimiques (coagulant, flocculant, polymères, etc.), des procédés thermiques, des opérations de G/D, etc. (USEPA, 1973; Zinck, 2005). Afin de mieux gérer l'espace de stockage et pour stabiliser/fixer chimiquement/physiquement les contaminants, les techniques de stabilisation peuvent être envisagées (Guemiza et al., 2017). Dans le procédé de stabilisation, les boues dangereuses peuvent être transformées chimiquement ou thermiquement en formes non toxiques, ou bien par l'action d'un additif qui peut se lier aux résidus pour que la mobilité des métaux diminue (Prasad et Shih, 2016). Les liants les plus utilisés sont la chaux, le ciment portland ordinaire et d'autres déchets (cendres volantes de charbon, laitier des hauts fourneaux ou scories ferrochrome) (Zinck, 2005; Benzaazoua et al., 2006; Prasad et Shih, 2016). La méthode de traitement par S/S est utilisée pour limiter la dissolution et le transport des contaminants, ainsi que pour transformer les déchets considérés « dangereux » en un matériau inerte (Prasad et Shih, 2016; Rakotonimaro et al., 2017a). Il existe plusieurs méthodes de stabilisation à savoir la sorption (Robertson et Shaw, 1997), à base de silice activée (Demers et al., 2009), l'utilisation des thermoplastiques (Robertson et Shaw, 1997), l'utilisation des polymères (Zinck, 2005), l'encapsulation (Zinck, 2005) et la vitrification (Zinck et Griffith, 2006).

Une fois conditionnées, les boues peuvent être éliminées dans les étangs (ou pond), dans des fosses minières, dans les mines souterraines (comme des remblais), elles peuvent également être mélangées aux résidus, disposées dans les parcs à résidus, sous des couvertures d'eau ou même dans les zones de décharge (Zinck, 2005). Le Tableau 2.4 représente l'ensemble de modes de gestion des boues en surface.

Tableau 2.4 Gestion en surface des boues de traitement

Mode de dépôt en surface	Avantages	Inconvénients	Références
Dépôt dans des étangs subaériens	Possibilité de décantation, de séparation solide-liquide, de déshydratation et d'élimination des boues simultanément; stabilité chimique des boues en raison de son alcalinité élevée; nécessite un design minimal; faible coût	Nécessite de plus grandes superficies (problème pour certains pays); remise en suspension par le vent; fissuration des boues due à la perte d'humidité à la surface entraînant une augmentation de l'infiltration d'eau	Zinck et al. (1997); Zinck (2005); Zinck et Griffith (2012); (2013)
Dépôt dans des étangs subaquatiques	Lixiviation minimale des métaux même dans les conditions réductrices; pas de problème d'érosion	Dépend des conditions climatique (mouillage-séchage); aménagement d'espace est requis	
Co-disposition avec résidus et stériles miniers	Possibilité de tamponner le pH des résidus basé sur l'excès d'alcalinité; remplissage d'espaces vides dans les résidus et les stériles	Efficace uniquement lorsque l'oxydation ou la génération d'acide n'a pas encore commencé	Zinck (2005)
Déposition dans les fosses	Solution économique pour le stockage des boues; pas d'effet sur les concentrations en métaux dissous ou les solides en suspension dans les eaux rejetées	Possibilité de transfert de contaminants dans le milieu environnant	Rakotonimaro et al. (2017a)
Site d'enfouissement	Placement des déchets dans un système de confinement sécurisé	Devient de moins en moins une option viable à cause des enjeux législatifs environnementaux; difficulté de séparation solide-liquide	Zinck (2005)

2.2.3.2 Récupération et réutilisation des boues du traitement du DMA

La récupération consiste à extraire des substances utiles comme les métaux, les oxydes métalliques et les sulfures métalliques à partir des boues, alors que la réutilisation consiste à réutiliser la boue après le traitement pour profiter de ses propriétés (entre-autre son potentiel de neutralisation) (Smith et al., 2013). La récupération des sous-produits à partir des boues pourrait potentiellement réduire les coûts et diminuer le risque de la responsabilité environnementale des mines (Smith et al., 2013). Bien que les boues puissent contenir une quantité non négligeable de produits récupérables tels que les oxydes/hydroxydes et les métaux ayant une valeur économique potentielle, la récupération des métaux est rarement adoptée en raison des coûts d'exploitation importants (Zinck, 2005; Zinck et Griffith, 2013; Anjali et Westerhoff, 2016). La faisabilité

économique de la récupération des métaux dans les boues dépend de nombreux facteurs qui comprennent (1) la composition chimique/minéralogique, (2) la quantité et le volume disponibles ou la masse, (3) l'existence (inclus l'emplacement) d'un acheteur potentiel pour le métal récupéré, (4) la disponibilité des technologies de récupération sélective, (5) les facteurs économiques (coûts totaux), et (6) la responsabilité (Smith et al., 2013). Cela pourrait expliquer le nombre limité d'études signalant la récupération des métaux des boues minières. Concernant la récupération des métaux, le Ni a pu être récupéré par adsorption sur la silice activée après lixiviation à l'acide sulfurique à partir des boues du traitement actif chimique par la chaux (El-Ammouri, 2000). La silice activée pouvait être recyclée. La même méthode a également été appliquée pour la récupération du Zn (El-Ammouri et al., 2000). Cependant, si la boue contient d'autres métaux ayant une solubilité similaire (tel que le Cu), la récupération sur de la silice pourrait ne pas être suffisamment sélective. Le Fe qui avait été utilisé comme coagulant a également été récupéré par resolubilisation des hydroxydes de Fe en $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ par addition de H_2SO_4 (Rakotonimaro et al., 2017a). Les (oxy)hydroxydes de Fe ont été également récupérés à partir des boues de traitement actif et passif du DMA (Zinck et Griffith, 2012). La pureté de ces précipités de Fe dépend principalement de la qualité de l'eau traitée et du type de traitement. Un exemple de récupération de métaux pour des fins économiques est l'utilisation des (oxy)hydroxydes de Fe comme pigment. En effet, les (oxy)hydroxydes de Fe les plus purs et qui ont des caractéristiques pigmentaires ont été récupérés lors d'un traitement passif des eaux acides, tandis que les moins purs (avec Si, Al, et Ca) ont été récupérés à partir d'un traitement actif de l'eau alcaline riche en Fe (Rakotonimaro et al., 2017a). Pour qu'ils acquièrent une valeur marchande, les (oxy)hydroxydes de Fe sont déshydratés et transportés vers les installations de traitement pour le raffinage (enlèvement des impuretés), le prétraitement (la calcination et le mélange), le séchage, le broyage et l'emballage afin de répondre aux exigences et aux besoins des industries de pigment (par exemple, la taille et le pourcentage de solides) (Zinck et Griffith, 2012). Lors de la transformation des précipités ferriques aux pigments, les formes polymorphes solides de Fe-O (récupérées par traitement actif chimique du DMA) subissent un processus de déshydratation et de déshydroxylation en augmentant la température. Le produit final de la déshydroxylation est l'hématite et les deux phases intermédiaires sont le lépidocrocite et la maghémite. Le traitement se fait par palier de température et chaque contrainte thermique entraîne la formation d'une teinte différente (du brun au violet) (Michalková et al., 2013).

Les boues de traitement du DMA ont été également utilisées pour : (1) enlever le P des eaux usées à savoir les eaux des installations de production animale (Shepherd et al, 2016), de l'agriculture et des effluents de l'aquaculture (Sibrell et Tucker, 2012), et les eaux usées municipales (Sapsford et al., 2015) ; (2) traiter l'As (sous forme d'arsénite AsO_3^{3-} et arséniate AsO_4^{3-}) en se basant sur les propriétés adsorbantes des (oxy)hydroxydes de Fe provenant des boues de traitement du DMA (Rzepa et al., 2009; Ko et al., 2015); (3) enlever les colorants des eaux usées (Zinck, 2005); (4) traiter le DMA par les (oxy)hydroxydes tel que les ferrihydrites (Cui et al., 2012); (5) traiter et enlever les éléments de terres rares et radioactifs (Cui et al., 2016); (6) neutraliser les résidus et les stériles générateurs du DMA (Demers et al., 2015a, 2015b); (7) restaurer les sites miniers comme matériaux constituant la couche de rétention d'eau dans les couvertures à effet de barrière capillaire (CEBC) (Mbonimpa et al., 2016); (8) séquestrer le CO_2 (Rakotonimaro et al., 2017a) et (9) construire des ouvrages (Zinck et Griffith 2013).

D'autres approches de valorisation des boues de traitement actif et passif du DMA sont présentées dans le Tableau C.3 (Annexe C).

2.3 Dernières remarques

La revue de littérature a permis de cibler :

- La caractérisation physicochimique et minéralogique des boues de traitement du DMA
- L'évaluation de la stabilité chimique des boues de traitement du DMA
- La méthodologie d'évaluation de la stabilité chimique des boues de traitement du DMA
- Les différents modes de gestion des boues de traitement du DMA : dépôt, traitement, récupération et réutilisation.

Une conclusion importante ressortie de la revue est que la compréhension des mécanismes et des processus qui régissent l'enlèvement des métaux permettent une meilleure compréhension quant à la mobilité des contaminants. Cependant, ces mécanismes ne sont pas toujours bien identifiés et la recherche sur ce sujet doit se poursuivre. Également, dépendamment de la qualité du DMA traité et de la technologie de traitement utilisée (chimique et/ou biochimique), les résidus post-traitement présentaient une stabilité chimique inconsistante. Par ailleurs, les études sur le comportement de lixiviation des résidus sous les différentes conditions d'altération tel que les cycles M/S et les cycles

G/D ne sont pas disponibles dans la littérature. En plus, les travaux de recherche doivent être encore menés afin de statuer sur la pertinence de l'élimination des boues conformément aux réglementations environnementales. Également, il n'y a pas des travaux effectués pour traiter (ou stabiliser) les boues de traitement passif du DMA.

Dans ce contexte, les chapitres qui suivent (chapitres 4, 5, 6, 7, 8 et 9), présentent les grandes étapes de recherche effectuées durant cette étude.

CHAPITRE 3 DÉMARCHE MÉTHODOLOGIQUE

La méthodologie générale du présent projet de doctorat comprend les étapes suivantes :

- Revue de littérature
- Échantillonnage des résidus post-traitement de la FL et de la FT
- Caractérisation physicochimique et minéralogique des résidus post-traitement collectés
- Réalisation des essais de lixiviation statiques en batch unique (TCLP) et en batch parallèle (pH-dépendant leaching test) sur les résidus post-traitement
- Réalisation des essais cinétiques sur les résidus post-traitement
- Traitement par S/S des résidus post-traitement de la FT
- Caractérisation minéralogique des résidus traités par S/S
- Caractérisation mécanique des résidus traités par S/S
- Caractérisation environnementale des résidus traités par S/S.

Les travaux réalisés sur les solides de la FL et de la FT (Jouini, 2019) font partie de l'ensemble des travaux qui ont été effectués depuis 20 ans pour la restauration du site minier Lorraine, Latulipe, Qc, Canada. Un schéma récapitulatif des travaux réalisés est présenté dans Figure 3.1:

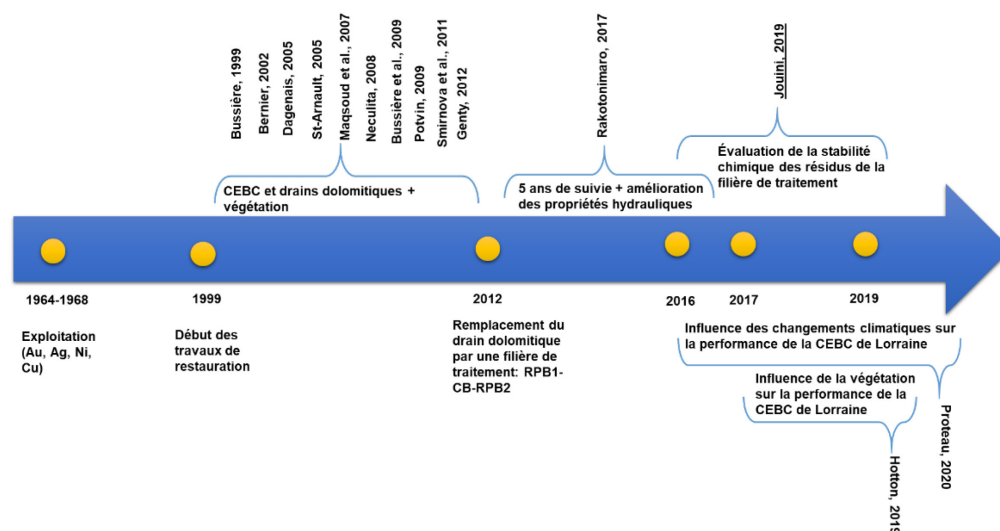


Figure 3.1 Schéma récapitulatif des travaux réalisés sur le site minier Lorraine

Une caractérisation physicochimique et minéralogique des résidus post-traitement de la FL et l'évaluation de leur comportement environnemental par des essais statiques ont été réalisées selon les étapes suivantes :

- Échantillonnage des résidus post-traitement de chaque unité de traitement (CB50, RPB et C50)
- Caractérisation physicochimique (avant et après traitement du Fe-DMA) des résidus collectés: pH de la pâte, taux d'humidité, métaux totaux, carbone organique, carbone inorganique, soufre total etc.
- Caractérisation minéralogique : DRX et MEB-EDS
- Évaluation de la stabilité chimique par les essais de lixiviation statiques (TCLP et pH-dependant leaching test)
- Discussion de la stabilité chimique basée sur les essais de lixiviation statiques.

Plus de détails sur la méthodologie adoptée et les résultats obtenus sont fournis dans le chapitre 4 de la thèse et l'Annexe D.

Étant donné que les résultats de la caractérisation chimique et du test TCLP pour les résidus de la FL avaient des écart-types plus ou moins élevés, il a été décidé de diviser chaque unité CB50, RPB et C50 (montée en colonne) de traitement de la FL par trois niveaux : 0-10 cm, 30-40 cm et 50-60 cm. Également, des analyses physicochimiques et des essais de lixiviation (TCLP) ont été réalisées sur chaque section de chaque unité. Afin de mieux comprendre le mécanisme de rétention des métaux et des sulfates dans ces résidus, une autre méthode d'analyse minéralogique par XPS a été investiguée. Afin de mieux statuer sur le comportement géochimique à long-terme des résidus post-traitement, des essais cinétiques en minicellule d'altération sous des cycles M/S ont aussi été réalisés. Les résultats des essais de lixiviation statique (TCLP) et cinétique ont été comparés. Plus de détails sur l'échantillonnage sont fournis dans le chapitre 10 de la thèse. Également, plus de détails sur la méthodologie adoptée et les résultats obtenus sont fournis dans le chapitre 5 et l'Annexe E.

Pour mieux évaluer l'effet du climat semi-nordique (subarctique) sur le comportement géochimique des résidus post-traitement de la FL, ces derniers ont subi des altérations sous des

cycles G/D, réalisés dans des minicellules d'altérations. Plus de détails sont fournis dans le chapitre 6 de la thèse.

Une caractérisation physicochimique et minéralogique des résidus post-traitement de la FT et l'évaluation de leur comportement environnemental sous différentes conditions de pH ont été réalisées selon les étapes suivantes :

- Échantillonnage des résidus post-traitement de chaque unité de traitement
- Échantillonnage des eaux dans chaque piézomètre installé dans chaque unité de traitement
- Détermination des indices de saturation des minéraux par calcul d'équilibre thermodynamique à partir des échantillons d'eaux collectés en 2015 et en 2017, respectivement
- Caractérisation physicochimique (avant et après traitement du Fe-DMA) des résidus: pH de la pâte, taux d'humidité, métaux totaux, carbone organique, carbone inorganique, soufre total, etc.
- Évaluation de la stabilité chimique des résidus post-traitement en utilisant le test de lixiviation statique en batch parallèle (pH-dependant leaching test)
- Classification préliminaire des résidus post-traitement de la FT.

Plus de détails sur l'échantillonnage des eaux et des solides sont fournis dans le chapitre 10. Également, les détails sur la méthodologie adoptée et les résultats obtenus sont fournis dans le chapitre 7 de la thèse.

Une caractérisation physicochimique et minéralogique (DRX et XPS) des résidus post-traitement de la FT a été réalisée pour mieux comprendre les mécanismes de rétention des métaux et sulfates dans ces résidus. L'évaluation de la stabilité chimique et du comportement environnemental des résidus a été réalisé par l'essai de lixiviation TCLP et l'essai cinétique dans des mini-colonnes. Une discussion de la stabilité chimique et du comportement géochimique basée sur le test TCLP et l'essai cinétique a été faite afin de mieux anticiper le devenir de ces résidus. Plus de détails sont fournis dans le chapitre 8 de la thèse et dans l'Annexe F.

Le traitement des résidus post-traitement de la FL par des liants hydrauliques comprend les étapes suivantes :

- Caractérisation chimique et minéralogique des liants hydrauliques
- Caractérisation minéralogique par MEB-EDS, DRX, TGA et FTIR des résidus traités
- Caractérisation mécanique (des essais de compression uniaxial) des résidus traités
- Caractérisation environnementale des résidus traités par des essais de lixiviation statiques (TCLP, SPLP et CTEU-9) et semi-dynamique (test de lixiviation sur les monolithes).

Plus de détails sont fournis dans le chapitre 9 de la thèse et dans l'Annexe G.

CHAPITRE 4 ARTICLE 1 - STABILITY OF METAL-RICH RESIDUES FROM LABORATORY MULTI-STEP TREATMENT SYSTEM FOR FERRIFEROUS ACID MINE DRAINAGE¹

Cet article a été publié dans un numéro spécial *Advances & Prospects in the Field of Waste Management* de la revue *Environmental Science and Pollution Research* en Février 2019.

4.1 Abstract

Passive systems are often used for the treatment of acid mine drainage (AMD) on closed and abandoned mine sites. Metal-rich residues (solid precipitates) with variable chemical composition and physical properties can be generated. Their characterization is required to better anticipate the potential fate, including stability for disposal, potential recovery, or reuse. The present study evaluated the leaching potential of solids from a laboratory passive multi-step treatment for Fe-rich AMD (2350 ± 330 mg/L Fe_{tot} , 0.7 ± 0.4 mg/L Ni, 0.2 ± 3.0 mg/L Zn, and 5073 ± 407 mg/L SO_4^{2-} , at pH 3.04 ± 0.45). To do so, post-treatment solids from three units [Fe-pretreatment reactor (50% wood chips and 50% wood ash- WA50), passive biochemical reactor - PBR for SO_4^{2-} treatment (30% inorganic materials, 70% organic substrate), and polishing reactor (50% calcite and 50% wood chips - C50)] of a pilot laboratory treatment system were sampled. Physicochemical and mineralogical characterization, as well as static leaching tests were then performed. Results showed that all solids had high neutralizing potential, while high inorganic carbon was found in C50. Moreover, high metal concentrations were found in WA50. Metals and sulfates in all solids precipitated in the form of oxyhydroxides, oxy-hydroxy-sulfates, carbonates, sulfides, sulfate and native sulfur. The Fe was not found as problematic contaminant in solids, but it was in AMD. However, a probable generation of contaminated neutral drainage by Ni and Zn could occur from WA50. The C50 had the highest acid neutralizing capacity and could better resist to acid aggression

¹ Jouini, M., Rakotonimaro, T.V., Neculita, C.M., Genty, T., Benzaazoua, M., 2019. Stability of metal-rich residues from laboratory multi-step treatment system for ferriferous acid mine drainage. *Environmental Science and Pollution Research* 26(35), 35588–35601 (<https://doi.org/10.1007/s11356-019-04608-1>).

relative to solids from PBR and WA50. The PBR and C50 solids were considered as non-hazardous towards regulation's limits and a potential co-disposal with municipal wastes could be a storage option. Further studies should be undertaken by testing other leaching and kinetic tests to assess long-term metal stability.

Keywords: Mine drainage treatment residues, waste management, TCLP, acid neutralizing capacity

4.2 Introduction

Exploitation of mineral resources can generate large quantities of wastes, including waste rocks, processing tailings and sludge. These materials can generate, if not properly managed, contaminated water such as acid mine drainage (AMD), which is characterized by low pH and high concentrations of metals, metalloids and sulfates (Nordstrom et al. 2015). This acidic water may have harmful effects on plants, animals and humans (Favas et al., 2016; Liu et al., 2018). AMD is a worldwide issue in mining with significant environmental impacts that require a responsible management (Park et al., 2018). Passive treatment systems (chemical/biological) are presently preferred to treat AMD impacted-waters in closed and/or abandoned mine sites, as a multi-step system or a combination of several units, particularly with high contamination (Genty et al., 2016; Lee et al., 2016; Skousen et al., 2017; Genty et al., 2018; Martínez et al., 2019). However, these systems have limited effectiveness due to hydraulic issues by decreasing the permeability (clogging), passivation and formation of preferential flow (Rötting et al., 2008; Genty et al., 2016; Rakotonimaro et al., 2018). To limit these issues, system based on dispersed alkaline substrates (DAS) such as CaCO_3 -DAS (Rötting et al., 2008; Caraballo et al., 2011; Rakotonimaro et al., 2016; Macías et al., 2017b), MgO -DAS (Macías et al., 2012b; Ayora et al., 2013; Macías et al. 2017b), $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ -DAS and wood ash (WA)-DAS (Rakotonimaro et al., 2016) were developed. These passive treatment systems generate solid residues (metal-rich solid precipitates) with variable chemical composition and physical properties, depending on water quality to be treated (Macías et al., 2012a; Genty et al., 2017; Rakotonimaro et al., 2017b). As a result, the literature is inconsistent as for the optimal management of the contaminated solids generated in AMD passive treatment systems. Indeed, Fe-rich solids from passive biochemical reactors (PBRs), that contained sulfides and oxyhydroxides, was recommended to be stored under the water, at a near neutral pH (Genty et al., 2012a). Other studies recommended that metal-rich solids (Fe, Al and Zn) from DAS systems

used for AMD passive treatment to be stored in a dry environment (Macías et al., 2012a). The As-rich residues from PBRs were not categorized as hazardous wastes (Jong and Parry, 2005), while metal-rich residues (As, Cr and Se) from PBRs were relatively stable and were classified as non-hazardous material (Simonton et al., 2000). Based on the authors' best knowledge, metal stability in multi-step passive treatment systems for Fe-rich AMD that involve the use of both PBRs and DAS system has been not investigated until now. The stability of these secondary residues for safe disposal, in accordance with the different regulations, depends on their physicochemical and mineralogical characteristics (Simonton et al., 2000; Macías et al., 2012a; Kousi et al., 2018). During the excavation of passive treatment infrastructures, these residues are exposed to atmospheric conditions (water and oxygen). In case of non-stability, they could generate again a contaminated drainage with negatives environmental impacts. Therefore, a proper management of metal-rich residues generated during the treatment of AMD is still required and deemed necessary in order to control and prevent the possible metals second release.

Several standardized leaching tests are used to characterize the potential release of contaminants from mine residues, such as the Community Bureau of Reference (BCR) sequential extraction procedure (SEP; Fernández-Ondoño et al., 2017), toxicity characteristics leaching procedure (TCLP; Pinto et al., 2014), synthetic precipitation leaching procedure (SPLP; Kim et al., 2005; Pinto et al., 2014), and pH-dependent leaching test (pHstat; Van Herreweghe et al., 2002; Cappuyns and Swennen, 2008). Each leaching test has advantages and drawbacks. For instance, SEP presents limitations as it was designed to perform metals solubility rates in soils and sediments that contain low to moderate metal concentrations (Caraballo et al., 2018). The TCLP is commonly used to identify if a pre-treatment of the residues is necessary before their disposal (USEPA, 1992), to evaluate the possible co-deposition of different residues and for the classification of hazardous waste (USEPA, 1992; Macías et al., 2012a), and as an indication for a potential valorization of metals from mining residues (Macías et al., 2017a). However, the TCLP has the disadvantage to take into account only As, Ba, Cd, Cr, Ni and Pb, whereas other contaminants such as Fe, Zn, Al are not considered. Thus, to better select a proper management approach for the contaminated solids, the pHstat is used as a complementary test to evaluate the potential disposal, the beneficial use and the treatment effectiveness of solid residues (e.g., mine waste, soil, sludge, combustion residues, sediments, stabilized materials, construction; Van Herreweghe et al., 2002; USEPA, 2012).

In this context, the main objective of the present study was to evaluate the leaching potential of the solids from a laboratory passive multi-step treatment for Fe-rich AMD composed of DAS-based and PBR units, to better anticipate their potential fate and management options (stability for disposal or potential for recovery).

4.3 Materials and methods

4.3.1 Sampling

The study was performed on solid residues from a multi-step passive treatment system to evaluate their stability and potential environmental risks after their disposal (Rakotonimaro et al., 2018). Solids were sampled after over 1-year use for the treatment of Fe-rich AMD with the composition presented in Table 4.1:

Table 4.1 Composition of Fe-rich AMD used in the multi-step passive treatment system

Parameters	Concentration (mg/L, except for pH)
pH	3.04±0.45
Al	1.6 ± 0.6
Ca	430 ± 5
Fe _{tot}	2350 ± 330
Mg	33.5 ± 3.8
Mn	8.2 ± 1.0
Ni	0.7 ± 0.4
Pb	0.2±0.1
SO ₄	5073 ± 407
Zn	0.2 ± 3.0

Precisely, the samples originated from three reactors composing the multi-step system: the first unit was a Fe-pretreatment reactor type WA-DAS (WA50, precisely WA50-A in Rakotonimaro et al. 2018); the second was a PBR, for SO₄²⁻ treatment; the last was a polishing unit type CaCO₃-DAS (C50). During the treatment, results showed a pH increase to 8.09, while Fe and sulfate removal exceeded 99% and 46-74%, respectively. More details are provided elsewhere (Rakotonimaro et al., 2018). Composition of the substrates in each treatment unit is presented in the Table 4.2.

Table 4.2 Compositions of the substrates (WA50, PBR, C50) used in the reactors of the multi-step passive treatment system

Components	WA50 (% v/v)	PBR (% w/w)	C50 (% v/v)
Sand	-	10	-
Wood chips	50	40	50
Chicken manure	-	20	-
Compost	-	10	-
Wood ash	50	-	-
Calcite	-	20	50

As a note, each substrate (WA50, PBR and C50) was a mixture and was sampled as it was collected from each column reactor. Prior to their analysis, the solids were stored at $T < 4^{\circ}\text{C}$, carefully identified and sealed in double sealed containers (Ziploc) to avoid any alteration. Handling of solids was performed in a controlled atmosphere (anaerobic) chamber to avoid the potential changes in metal and sulfur speciation.

To determine the stability of the solids, physicochemical and mineralogical characterizations as well as leaching tests were performed. Characterization aimed to determine the chemical composition of the residues and to identify the minerals present. Leaching tests were used to assess the potential mobility of contaminants (metals and sulfates) from the residues.

4.3.2 Physicochemical and mineralogical characterization

The physicochemical characterization consisted of determining the paste pH, water content, total carbon (TC), inorganic carbon (IC), organic carbon (OC), total sulfide (TS), total volatile solids (TVS), acid volatile sulfide-simultaneously extracted metals (AVS-SEM), and chemical elemental composition.

The paste pH was measured in deionized water using a solid to liquid ratio of 1:10 (Method D4972-95a) with a double junction electrode Orion GD9156BNWP of Thermo Scientific coupled with a VWR SympHony SB90M5 multimeter (relative accuracy ± 0.01 pH) to provide rapid and inexpensive preliminary information about the sample acid generation or neutralization potential (ASTM, 1995). Water content was determined by drying the samples at relatively low temperature (40°C), in an oven with natural convection (BINDER Classic Line Series ED) for 72 hours. Then, the samples were left to cool in a desiccator, for 1 hour, and weighed.

The TC and TS were measured by combustion in an induction furnace (EL TRA CS-2000) coupled to an infrared analyzer (MA. 310 – CS 1.0; CEAEQ, 2013). The TOC was determined on solids after calcination for 16 hours at 375°C in a muffle furnace (Nabertherm HTCT 01/16) and then combustion at 680°C in an induction furnace according to the method MA1010-PAF 1.0 (CEAEQ, 2003). The IC was calculated by the difference between TC and TOC. The TVS, used as an indicator of organic matter, was determined on a portion of solid, weighed, dried at 105°C, and then at 550°C in a muffle furnace. The mass loss was obtained by the difference between the calcined (at 550°C) and dried residues (at 105°C) according to the method MA100- S.T. 1.1 (CEAEQ, 2017).

For AVS-SEM, the AVS was converted into H₂S by hydrochloric acid (HCl) at room temperature. The H₂S was then purged from the sample and trapped in an antioxidant buffer (sulfide capture solution known as sulfide antioxidation reducing buffer or SAOB). The buffer contained 2M NaOH (to convert H₂S to S²⁻), 0.1M ascorbic acid (to prevent the oxidation of S²⁻), and 0.1M EDTA (used to complex the metals that can catalyze the oxidation of S²⁻; Brouwer and Murphy, 1994). Finally, the solution was analyzed using spectrophotometry (HACH DR/890 kit) for sulfide concentration (Method 8131 using Methylene Blue Method adapted from Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater equivalent to USEPA 376.2; MCAWW, 1978).

Dried (60°C) and homogenized samples (< 150 µm) were analyzed for their chemical composition after acidic digestion (with HNO₃, Br₂, HCl, and HF). The digestate was analyzed by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES; relative precision of 5%) using a Perkin Elmer OPTIMA 3100 RL.

To assess metal removal mechanisms, mineralogical characterization was also carried out using a scanning electron microscope (SEM) equipped with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy probe (EDS) HITACHI S-3500N (voltage of 20 kV, amperage of ~140 µA, pressure around 25 kPa and work distance of 15 mm, detection limit: 1%). Prior to SEM-EDS analyses, samples were dried in a glovebox (model 855-AC PLAS LABS, Inc.), which was operated under controlled inert atmosphere (sparging with N₂) to maintain anaerobic condition and prevent moisture. Images, elemental maps and chemical composition were recorded with a data processor INCA (Oxford Energy 450). Crystalline phases of the secondary precipitates were analyzed by an X-ray diffractometer (XRD) a Bruker axs D8 ADVANCE equipped with Cu anticathode and a

scintillation counter. The XRD analyses were carried-out on dried (in a glovebox at room temperature) and micronized samples (10 μm) with a detection limit 1% w/w. The data was collected and interpreted for mineralogical identification and quantification with Bruker AXS equipment and EVA and TOPAS software packages.

4.3.3 Leaching tests

Two static leaching tests, including TCLP and pHstat were performed. The TCLP, which is a single-batch method, evaluated the potential mobility of inorganic contaminants in solids (USEPA, 1992; CEAEQ, 2012). To select the appropriate leaching medium, a pre-test was carried out. The test consisted in mixing and stirring for 5 minutes a wet sample with 96.5 mL of deionized water, then adding 3.5 mL of HCl (1N). The mixture was then heated at 50°C and continuously agitated. After cooling, the pH was measured with the same equipment as the one previously described. If the obtained pH was lower than 5.0, leaching medium number 1 (pH 4.93 ± 0.05 , prepared with NaOH dissolved in deionized water and mixed with glacial acetic acid) was used for the TCLP test. If the pH was higher than 5.0, leaching medium number 2 (pH 2.88 ± 0.05 , prepared with glacial acetic acid and deionized water) was used. After the pre-test, the TCLP tests (duplicated) were then performed using the previously selected leaching solutions in a liquid to solid (L/S) ratio of 20:1 and agitated for 18 hours, at room temperature (20 ± 2 °C). The test was conducted in a rotary tumbler (capable of rotating the extraction vessels end-over-end), at a constant speed of 30 ± 2 rpm. Then, the pH, Eh, electrical conductivity (EC) and chemical elemental composition of the eluates were determined. The Eh redox potential [corrected to standard hydrogen electrode (SHE)] was measured using an Orbisint CPS12-OPA2GSA Pt/Ag/ AgCl electrode related to a Benchtop Meter Symphony B30PCI (+/- 0.1 mV). The EC was measured using a portable Oakton Acorn CON 6 (+/- 0.001 mS/cm). The eluate (after centrifugation) was filtered (0.45 μm) and acidified (2% HNO₃) for elemental analysis by ICP-AES. The SO₄²⁻ concentration was determined on the filtered samples (0.45 μm) with a HACH DR/890 colorimeter (Method 8051; APHA, 2012).

The pHstat leaching test aimed to determine the buffering capacity or the acid neutralizing capacity (ANC) of the solids as well as to better evaluate the contaminants' chemical speciation and behavior under changing environmental conditions as a function of pH (CEN/TS, 2005; USEPA, 2012). The pHstat tests were performed through nine parallel batch according to the Method 1313 (USEPA, 2012), consisting of mixing the solids with water, with diluted acid (HNO₃) or with

diluted base (NaOH) to obtain leachate pH ranging from 2 to 12 (CEN/TS, 2005). The leaching parameters (dry mass of solid, contact time and volume of the extraction bottle) depend on the particle size of the tested material. The mixtures were placed in a rotary tumbler at a constant speed of 28 ± 2 rpm with L/S of 10:1, at room temperature. Then, the pH was measured, while the leachate was centrifuged, filtered ($0.45 \mu\text{m}$) and acidified (2% HNO_3) for elemental analysis by ICP-AES. As TCLP guidelines are insufficient to classify the solids (Macías et al. 2012a; 2017a), results were also compared to different threshold limits: 1) Québec's provincial regulation D019 (MDDELCC, 2013), 2) Canadian discharge limits as specified in the Metal and Diamond Mining Effluent Regulation (MDMER; MOJ, 2002), 3) worldwide or universal treatment standard (UTS; USEPA, 2017), and 4) the criterion of continuous concentration (CCC; USEPA, 2016). Finally, results from the pHstat were compared to both D019 and MDMER threshold limits.

4.4 Results and discussion

4.4.1 Physicochemical characterization of solids from the treatment system

Results showed that all solid residues presented a neutral to slightly alkaline paste pH of 6.8–8.5. Solids from the WA50 showed relatively lower pH (6.9–7.8) relative to C50 (8.1–8.5) (Table 4.3). The lower paste pH of WA50 is due to the AMD, which fed this pre-treatment unit ($\text{pH}=3.04 \pm 0.45$). Water content in WA50 was three times higher than in C50 (69% vs. 21%). The WA50 and PBR had high and similar TC content (27–29.5%, for WA50, and 27.1–29%, for PBR), and in agreement with the results of the TVS (~35% for WA50, ~32% for PBR, and 4.6% for C50). Likewise, the TOC was high in WA50 and PBR (~29%), but not exceeding 5% in C50 (Table 4.3). The high TOC content in WA50 is mainly due to the presence of wood chips, and probably of unburned wood included the wood ash itself (Genty et al., 2012b; Rakotonimaro et al., 2016). The IC content was very low in WA50 (<0.4%), but higher in C50 (11%) sourcing from the calcite used in the mixture. The low content of IC in WA50 is probably due to the high acidity load in the AMD ($\text{pH}=3.04 \pm 0.45$) that feed directly the WA50 unit. High TS was also found in both WA50 and PBR (0.93–1.4 and 0.88–1.67, respectively) due to retention of sulfur, sulfate reduction or the formation of sulfate based minerals.

Results of AVS-SEM analysis showed that C50 had high concentrations of AVS (14.3–21.6 $\mu\text{mol/kg}$), as an indication of the presence of soluble sulfides (HS^- , H_2S) or polysulfides S_n

(Couvidat et al., 2018), probably transferred from the PBR. However, with respect to AVS/SEM molar ratios, all solids (WA50, PBR and C50) showed low soluble sulfides for sulfide minerals to be the major precipitated form of metals. As metal sulfides are little soluble, their presence may limit bioavailable metals in the pore waters of the solids (Brouwer and Murphy, 1994; Neculita et al., 2008). Therefore, these results ($AVS/SEM \ll 1$) suggest high potential mobility of metals.

Table 4.3 Physicochemical parameters of the solids from the laboratory multi-step treatment AMD before and after treatment

Parameters	Initial			Final (post-treatment)		
	WA50	PBR	C50	WA50	PBR	C50
Paste pH	8.8	7.1	7.9	6.9–7.8	6.8–7.7	8.1–8.5
Humidity (%)	18.3	18.2	0.9	61.3–69	47.1–59.3	16–21
TC (%)	42.3	28.5	31.5	27–29.5	27.1–29	15.5–15.8
TOC (%)	31.5	24.2	22.0	26.5–31	23.3–25.2	4.6–5
IC (%)	10.8	4.3	9.5	0.1–0.4	3.6–4	11
TS (%)	0.13	0.14	0.20	0.93–1.40	0.88–1.67	0.05–0.08
TVS (%)	62.4	47.3	11.8	35	32	5
AVS ($\mu\text{mol/kg}$)	-	-	-	0–1.22	1.2–7.2	14.3–21.6
SEM ($\mu\text{mol/kg}$)	-	-	-	2.9×10^5 – 3.1×10^5	1.4×10^5 – 2.5×10^5	6.4×10^4 – 8.1×10^4
AVS/SEM	-	-	-	$0-3.9 \times 10^{-6}$	4.9×10^{-6} – 1.2×10^{-5}	2.0×10^{-4} – 2.9×10^{-4}

In addition, and as expected, due to the high contaminant load in Fe in the feed AMD (Rakotonimaro et al., 2018), metal concentrations in the WA50 were high and confirmed the importance of this Fe-pretreatment unit. In the same time, the concentrations of metals / metalloids (Cr, Cu, Mn, and Zn) were below the detection limit (<5 mg/kg) in PBR and C50 before and after the treatment. Ni was also below the detection limit (<5 mg/kg) in all the solids, before and after treatment. High Fe (3–52 g/kg) and Ca concentrations (61–382 g/kg) were found in all solids, with the highest Fe concentrations in WA50 (Table 4.4). An increase about ~ 84.6 % of Fe in WA50 compared to the initial concentration (6.7 g/kg) was also found. Up to 93% of Zn retention was found in the same residues compared with the initial concentration, which was low (0.1 g/kg).

Table 4.4 Metal concentrations in the solids from the laboratory multi-step treatment of AMD before and after treatment (expressed in g/kg)

Metals	Initial			Final (post-treatment)		
	WA50	PBR	C50	WA50	PBR	C50
Al	15.7	11.1	<DL*	22.2–29.4	5–6.1	0.64–1.42
Ca	50.6	220	223.9	61–89.4	132.3–142.1	353.5–382
Cr	0.07	0.03	<DL	0.05–0.06	<DL	<DL
Cu	0.2	<DL	<DL	0.03–0.5	<DL	<DL
Fe	6.7	7.8	<DL	35–52	16–20	3–3.5
Mg	5.6	7.0	1.2	6.1–7.4	1.5–3	2–2.2
Mn	1.0	0.21	0.01	0.95–1.6	0.1–0.2	0.04
Zn	0.1	0.07	<DL	0.3–1.5	<DL	<DL
*Detection limit						

Absence of Zn in the post-treatment PBR residues compared to the initial PRB residues is probably due to its leaching during the treatment. The Al was found also in all solids, with the highest concentration in WA50 [i.e. 26 ± 4 g/kg for WA50, 5.5 ± 0.4 g/kg for PBR and 0.96 ± 0.30 g/kg for C50]. Noteworthy, Mn was mainly found in WA50 (1.3 ± 0.3 g/kg). Similarly, Cr and Cu were only found in WA50, as a confirmation that they originated in the wood ash (Table 4.4). The high concentrations of Ca in C50 (mean of 364 ± 16 g/kg) indicated an important residual neutralization capacity of this material (due to the high content in calcite). In addition, its increase could be explained by the Ca transfer from the PBR.

4.4.2 Mineralogical characterization of solids from the treatment system

Mineralogical quantification by XRD was complex to carry out because of the high detection limit of the method (1%, depending on the mineral crystallinity), the occurrence of significant amount of high amorphous solids phases and high content of organic matter. The broad hump observed in the baseline was probably due to the amorphous component presents in the solids of WA50 (Figure 4.1). In a mixture of amorphous and crystalline material, the XRD exhibits both sharp and broad features. The sharp peaks are due to the crystalline component and the broad features to the amorphous one. Precisely, a lack of clear diffraction peaks was observed. For solids from the WA50, the identified peaks mainly correspond to silicate (quartz, albite and orthoclase), Fe-

oxyhydroxides (hematite and magnetite), carbonates (magnesium calcite and siderite), sulfates (gypsum), Fe-hydroxysulfates (jarosite), sulfide minerals (troilite) and native sulfur (Figure 4.1). These results were not in agreement with the results previously reported during the treatment of ferriferous AMD, where a XRD analysis detected no peaks of Fe-oxyhydroxides because of their poor crystallinity (Rakotonimaro et al., 2017a). The potential cause of this inconsistency could be the difference of the operating time (2 months, Rakotonimaro et al., 2017a vs. 1 year in the present study). For solids from PBR and C50, XRD showed that quartz and calcite were predominantly present in the crystalline fraction (Figure D1 and Figure D2 respectively). The composition of solids considers only the crystalline fraction and was determined by 100% normalized sum (Table 4.5).

Table 4.5 Mineralogical composition of the solids from the laboratory multi-step treatment (crystalline fraction only)

Treatment unit	Minerals	Composition (%)
WA50	Quartz	17.5
	Siderite	4.0
	Albite	19.9
	Orthoclase	14.8
	Jarosite	6.3
	Magnesian calcite	10.7
	Troilite	2.5
	Sulfur	15
	Gypsum	5.1
	Hematite	2.5
	Magnetite	1.8
PBR	Quartz	55.3
	Calcite	44.7
C50	Quartz	0.8
	Calcite	99.3

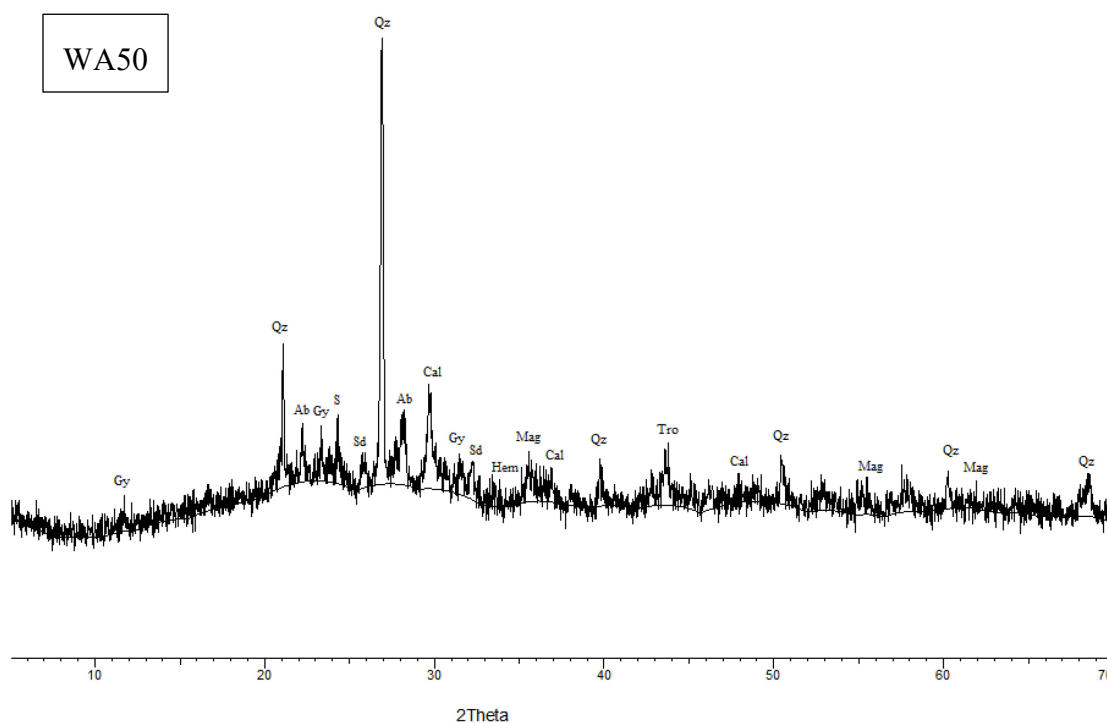


Figure 4.1 Results of X-ray diffraction (XRD) analysis of the collected solids WA50

Mineral phases were also investigated with the SEM-EDS. In solids from WA50, quartz, albite, and orthoclase were detected, consistent with XRD results. The sulfur was mainly expressed as calcium sulfate in the form of gypsum (Figure 4.2a). The surface of wood chips collected from WA50 was partially covered by secondary precipitates of Fe-oxyhydroxides (Figure 4.2b). Inconsistency with findings other studies, Fe sulfides (mackinawite -FeS and greigite-Fe₃S₄) have not been detected (Neculita et al., 2008). Nevertheless, similar observations were also reported by Genty et al. (2012b) and Rakotonimaro et al. (2017a). Iron carbonate minerals as siderite (FeCO₃) were not identified as well, contrary to what was found in a previous study (Rakotonimaro et al., 2017a). The potential cause of this inconsistency could also be the difference of the operating time, as previously mentioned. Precipitates of calcium sulfates in the form of gypsum were also detected in the solids from PBR (Figure 4.3). Elemental sulfur (native S) have been also observed (Figure 4.4), resulting from bacterial activity with an indirect reduction of Fe (III) that reacts with H₂S (Rakotonimaro et al., 2016; 2017a).

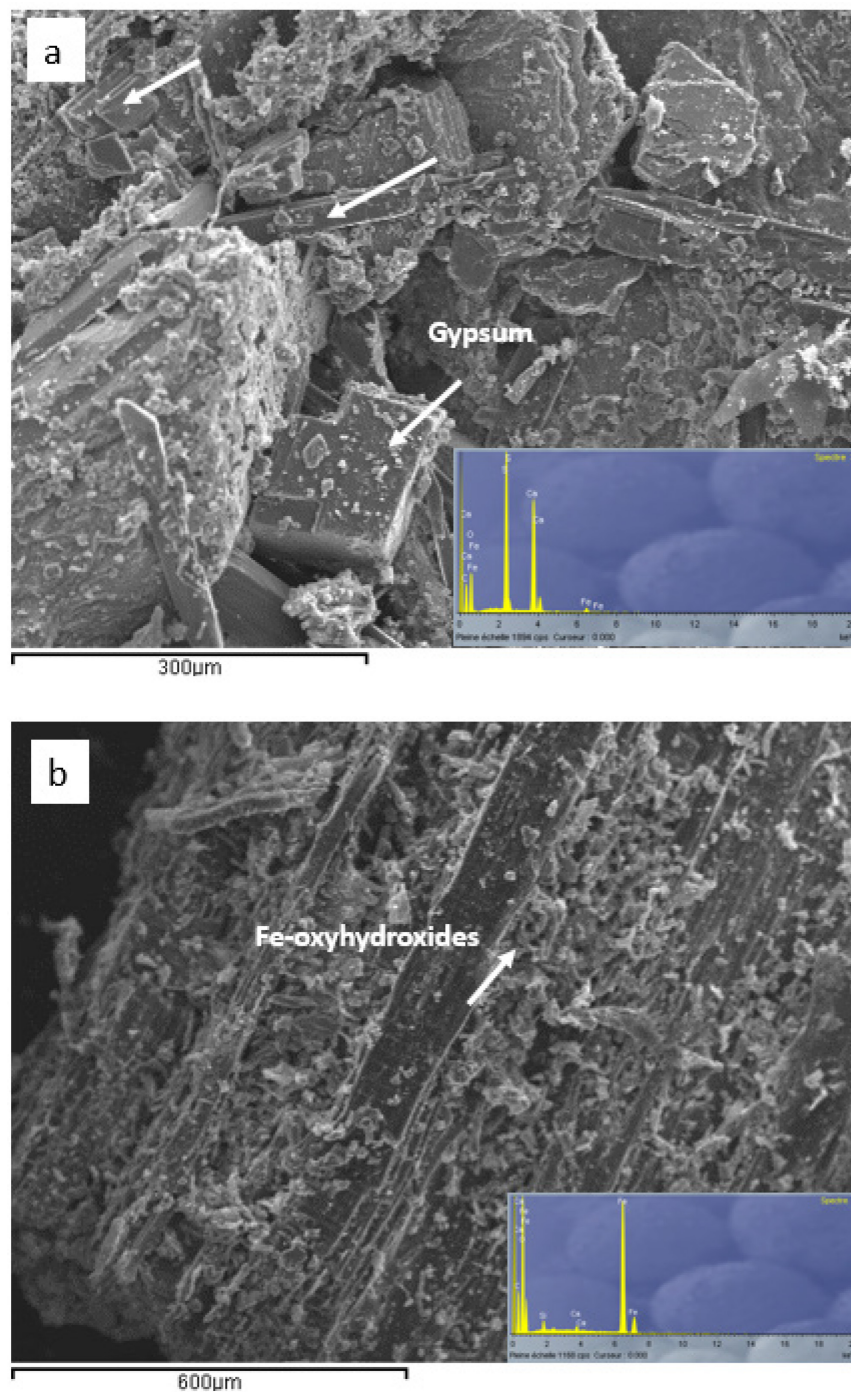


Figure 4.2 SEM-EDS secondary electron images of: a) gypsum, b) Fe-oxyhydroxides on the surface of wood chips in WA50

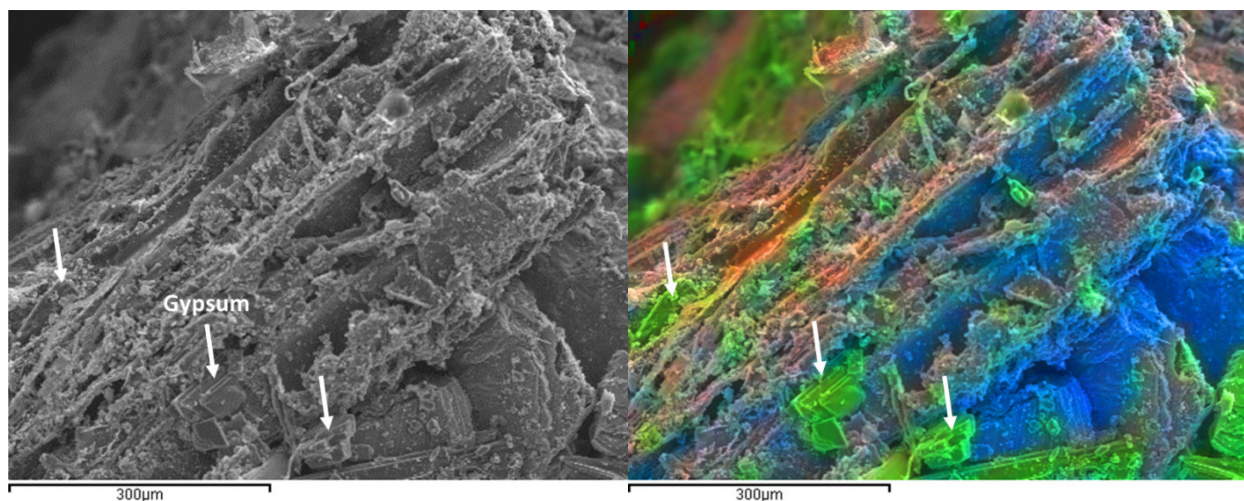


Figure 4.3 SEM-EDS secondary electron images of gypsum on solids from PBR

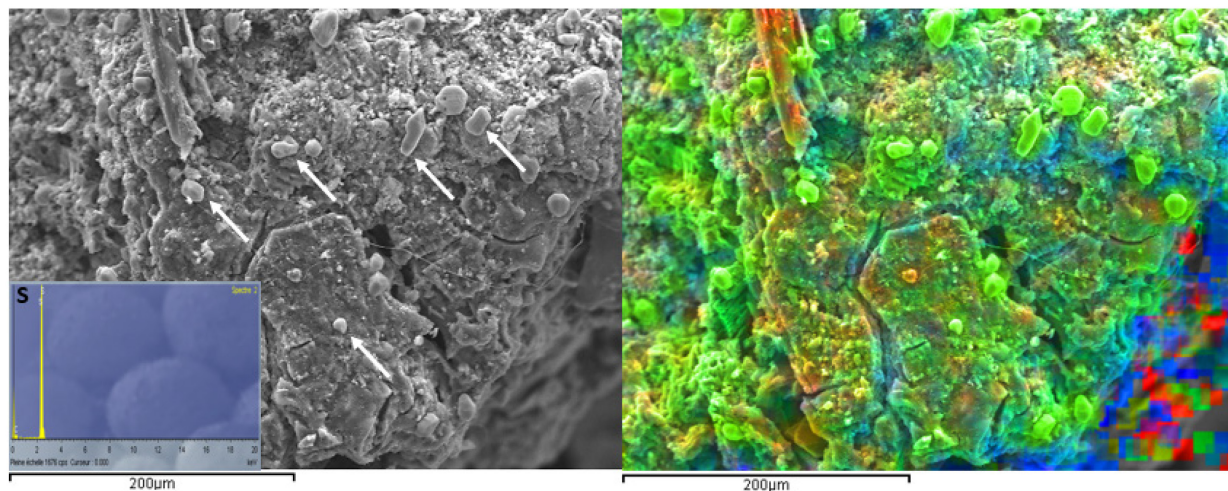
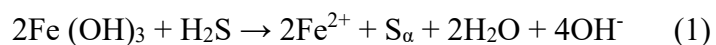


Figure 4.4 SEM-EDS secondary electron images of native sulfur on solids from the PBR

For solids from C50, Fe-oxyhydroxides precipitates were found (Figure 4.5). Native S was also observed between the Fe (oxy) hydroxide layer and the limestone (Figure 4.6). The formation of S can be explained by the indirect reduction of Fe (III) that reacts with H_2S (Rakotonimaro et al., 2017a). Indeed, if Fe concentration is low relative to SO_4^{2-} , i.e. the ratio Fe/SO_4^{2-} is low and the saturation index is negative, precipitation of Fe sulfides is not favored. Hence, the excess of H_2S (resulting from the activity of sulfate reducing bacteria in PBR that reduces the SO_4^{2-} to H_2S) in the PBR was transferred to the polishing unit (C50) where it was oxidized through the reaction presented in Eq. 1 (Johnson and Hallberg, 2005):



It was also noted that Fe precipitates covered calcite minerals, which could lead to the calcite surface passivation and a decrease in its dissolution rate and long-term reactivity (Figure 4.5).

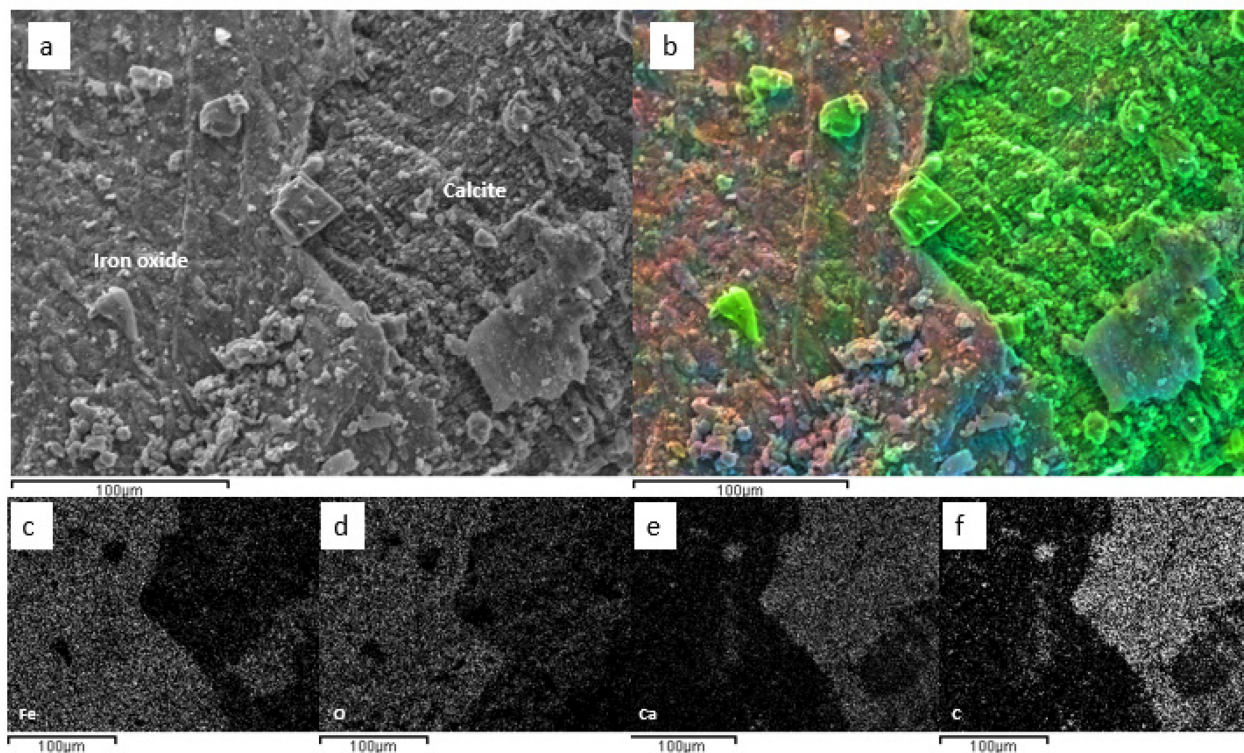


Figure 4.5 a, b) SEM-EDS secondary electron images of Fe oxide/hydroxide and calcite in C50; c, d, e, f); X-mapping images showing iron, oxygen, calcium and carbon distribution

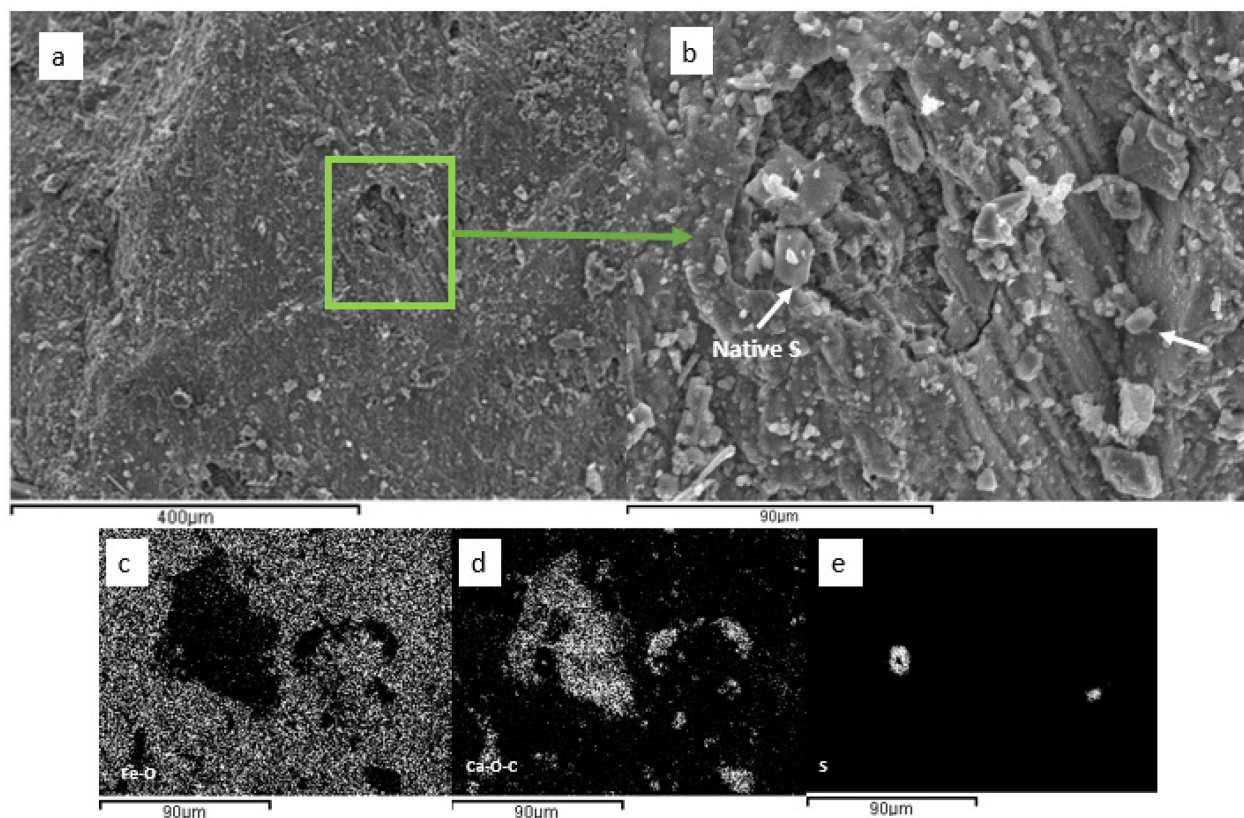


Figure 4.6 a, b) SEM-EDS secondary electron images and native sulfur, calcite and Fe oxide on solids from the C50; c, d, e) X-mapping images showing Fe-O, Ca-O-C and S distribution

4.4.3 Toxicity characteristics leaching procedure (TCLP)

The leaching solutions used to perform TCLP tests were the leaching medium 1 (pH 4.93 ± 0.05) for both WA50 and PBR and the leaching medium number 2 (pH 2.88 ± 0.05) for C50. The final average pH of the eluates from all solids varied from 6.80 to 7.82 (Table 4.6). Eluates from the C50 had lower pH relative to WA50 and PBR but remained very close to the neutrality despite the low initial pH of the leaching medium (2.88). The Eh was positive and high (474–500 mV) in all collected eluates, indicating oxidizing conditions. The leaching capacity is strongly related to the initial pH of the leaching medium; the lower is the leaching medium's pH, the higher is the transfer of elements to the liquid phase i.e. the eluates (Tsiridis et al., 2006).

With respect to chemical composition, Ca was the most mobile element in the eluates from C50, WA50 and PBR (2098 ± 34 mg/L; 762 ± 84 mg/L and 616 ± 93 mg/L, respectively). The high Ca concentrations from C50 were attributed to the dissolution of calcite (50%) in the mixture. The Mg

concentrations in the eluate from the PBR were higher (44.07 ± 30 mg/L) than in WA50 and C50 (23.15 ± 4.4 mg/L and 8.65 ± 0.7 mg/L, respectively).

Table 4.6 Physicochemical parameters of the eluates after TCLP tests

Parameters	WA50	PBR	C50
pH	6.80–7.58	7.45–7.82	6.88–6.92
Eh (mV)	486–500	474–479	493–495
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	210–540	155–370	< 1

The leaching of Cu is probably originating from the substrates (WA50, PBR and C50) as AMD did not contain Cu (Rakotonimaro et al., 2018). The Ni concentrations in the pretreatment unit WA50 (0.52 ± 0.66 mg/L) were higher compared to D019 and MDMER limits (Table 4.7). High Zn concentrations were also noted in the eluates from WA50 (6.80 ± 8.40 mg/L), which exceed the UTS' regulatory limit of 4.3 mg/L. In addition, Ni in WA50 exceeded all the regulatory limits except for UTS (Table 4.7). Noteworthy, the high concentrations of Ni and Zn in the eluates were mainly due to high solubility at near neutral pH (6.8–7.82) (Stumm et Morgan, 1996; Calugaru et al., 2016). Because of the heterogeneity of all solids, the relative standard deviations were low only for Ba (0.31 ± 0.10 ; 0.23 ± 0.09 ; 0.22 ± 0.04 for WA50, PBR and C50 respectively), while variable for Fe (0.18 ± 0.17 for PBR), Ni (0.52 ± 0.66 for WA50 and 0.01 ± 0.01 for both PBR and C50) and Zn (6.80 ± 8.40 for WA50) (Table 4.7).

According to the concentrations of As, Ba, Cd, Cr, and Pb in the eluates from all solids, WA50, PBR and C50 could be considered as non-hazardous waste because of the low concentrations of these metals which were below TCLP limits. These results are consistent with a previous study where DAS residues (rich in Fe, Al and Zn) were classified as non-hazardous materials according to the TCLP limits (and other regulatory limits) but recommended to be treated before disposal (including UTS limits) (Macías et al., 2012a). Metal concentrations in the eluates from PBR and C50 are lower compared to all regulation limits and do not require preliminary treatment before their release in the natural environment. The Fe concentrations were very low in all solids and below all the existing regulation limits: 0.08 ± 0.05 mg/L for WA50, 0.18 ± 0.17 mg/L for PBR and 0.09 ± 0.01 mg/L for C50 (Table 4.7). The final pH value of the leachates (6.8–7.8) probably limited the redissolution of Fe precipitates (Bigham et al., 1996; Acero et al., 2006; Macías et al., 2012a).

Table 4.7 Concentrations of the main metals in the eluates collected after TCLP tests relative to standard regulations

Standard	Metals (mg/L)									
	Al	As	Ba	Cd	Cr*	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
WA50	0.03±0.01	< DL	0.31±0.10	< DL	0.003±0.002	0.01±0.01	0.08±0.05	0.52±0.66	< DL	6.80±8.40
PBR	0.02±0.01	< DL	0.23±0.09	< DL	< DL	0.01±0.003	0.18±0.17	0.01±0.01	< DL	0.12±0.07
C50	0.02±0.01	< DL	0.22±0.04	< DL	< DL	0.01±0.01	0.09±0.01	0.01±0.01	< DL	0.17±0.10
D019 ¹ (mg/L)	-	0.2	-	-	-	0.3	3	0.5	0.2	0.5
MDMER ² (mg/L)	-	0.5	-	-	-	0.3	-	0.5	0.5	0.5
TCLP (mg/L)	-	5	100	1	5	-	-	-	5	-
UTS ³ (mg/L)	-	5	21	0.1	0.6	-	-	11	0.75	4.3
CCC ⁴ (µg/L)	87	150	-	720	74	-	1000	52	2.5	120
<p>*Limit value for CCC associated with Cr(III); total Cr for all other regulatory limits</p> <p>¹ Québec's provincial regulation (average monthly values)</p> <p>² Canadian discharge limits as specified in the Metal Mining and Diamond Effluent Regulation (average monthly values)</p> <p>³ The worldwide or universal treatment standard (UTS)</p> <p>⁴ The criterion of continuous concentration (CCC)</p>										

4.4.4 The pH-dependent leaching tests

The pHstat curves (Figure 4.7) showed the variation of solids' ANC as a function of added acid ($\text{HNO}_3 > 0$ meq/g dry solid) or base ($\text{NaOH} < 0$ meq/g dry solid). Solids from the polishing unit (C50) displayed the highest ANC, whereas WA50 had the lowest ones ($\text{C50} > \text{PBR} > \text{WA50}$).

The trend of the C50 curve remained stable at approximately pH 6 (at 2–14 meq H^+ /g dry solid), which probably corresponds to the consumption of the residual calcite in the materials, showing its high buffering capacity (Figure 4.7). The C50 could hence resist upon acid aggression. In addition, the natural pH of the solids from C50 was slightly higher (7.9) relative to PBR and WA50 (7.3 and 6.9, respectively). These results are in agreement with the results of IC, which values were higher in C50 than PBR and WA50 (>10%, 3.8% and 0.3%, respectively). Above 14 meq H^+ /g, the pH of C50 drops to below pH 2, as an indication of a loss of ANC. The pH slopes of PBR and WA50 showed that these materials have a low resistance to acid attack.

The leaching of As, Al, Ca, Fe, Cu, Ni, SO_4^{2-} and Zn increased when the pH decreased. Moreover, a significant amount of these elements has also been leached in the alkaline pH zone, in particular Al, Cu, Fe, Ni and Zn (Figure 4.8). For all elements, low dissolution was found at pH 7–9 (Figure 4.8).

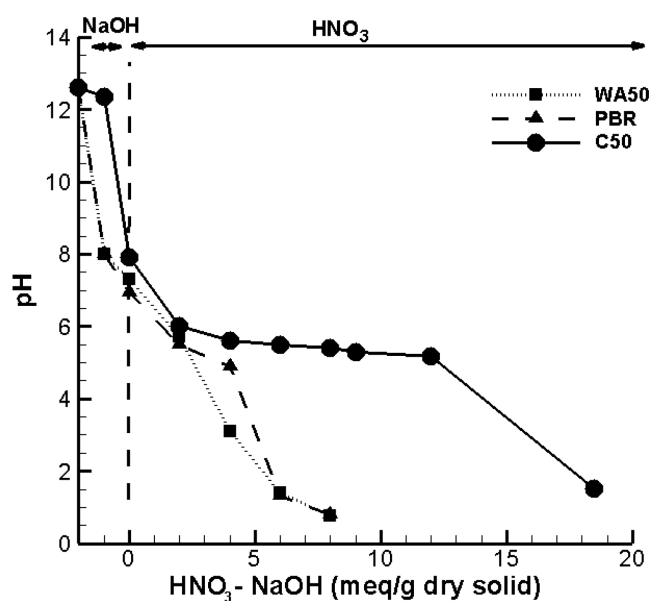
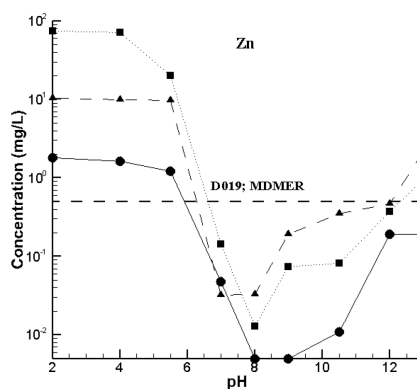
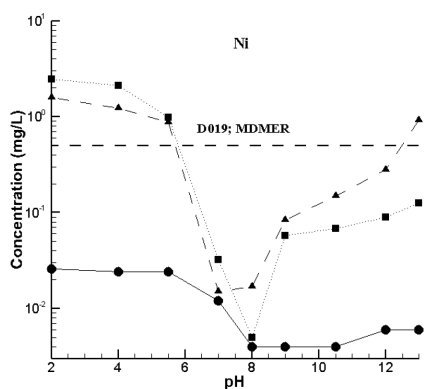
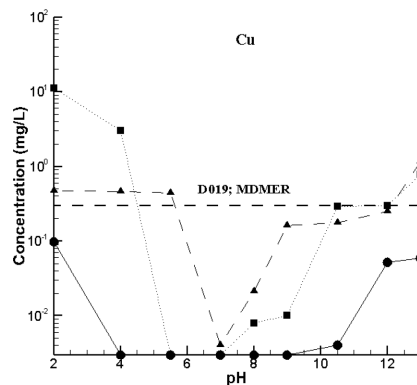
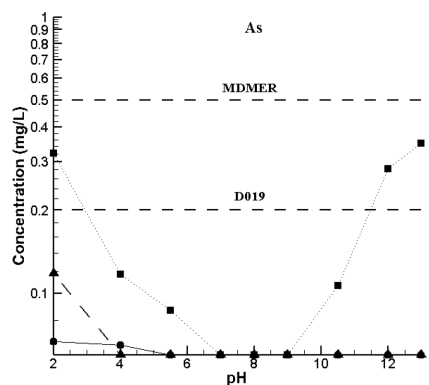
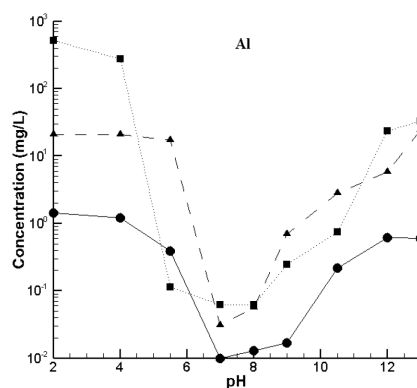
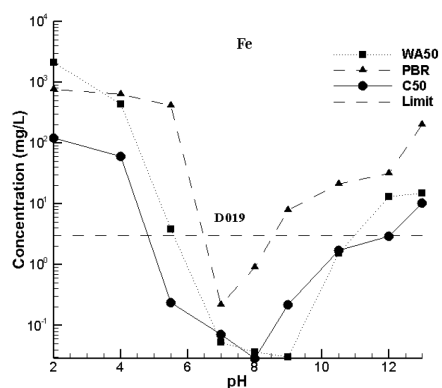


Figure 4.7 Buffering capacity of the three solids WA50, PBR and C50

The leaching of Al from all solids occurred at $\text{pH} < 4$ and $\text{pH} > 12$. The Al leaching was probably mainly related to the dissolution of amorphous hydroxides at $\text{pH} < 5$ (Genty et al. 2012b; Caraballo et al. 2010; Vadapalli et al. 2008). The Al originating from WA50 and PBR was strongly leached at $\text{pH} < 5$ with the highest concentration from WA50 (about 30 times higher than from the PBR, 520 mg/L vs 20 mg/L, respectively). However, Al concentration was < 1.1 mg/L over the entire pH range for C50 (Figure 4.8). The minimum leaching of Al (0.01 mg/L) appeared to occur in neutral to slightly alkaline solutions (pH 7 to 8) for all the three types of solids. The Fe concentration was low (< 0.2 mg/L) from all solids at pH 6.5–8. Outside this range, the concentrations were significantly high (2–2000 mg/L). At $\text{pH} < 4$, Fe concentration in WA50 was higher (1100 mg/L) compared to PBR and C50 (800 mg/L and 100 mg/L, respectively). The high concentrations of Fe under acidic conditions are probably due to the dissolution of Fe (III) oxyhydroxides, which are often poorly crystallized (Theng and Yuan 2000). In addition, sorption phenomena could play an important role for the release of Fe because it could be adsorbed onto organic matter in PBR mixtures and wood ash (Genty et al. 2012b; Genty et al. 2017). At $\text{pH} > 4$, Fe concentration from PBR was higher compared to WA50 and C50. Low concentrations of SO_4^{2-} (< 100 mg/L) were found with $\text{pH} > 7$. Conversely, at $\text{pH} < 5$, high release of SO_4^{2-} was detected from all solids. The As was weakly leached in PBR and C50 relative to WA50, which concentration exceeded the limits of D019 (0.2 mg/L) for pH value below 3 and greater than 11 while remaining below the MDMER limits (0.5 mg/L) over the entire pH range. The leaching of As in WA50 was probably due to the dissolution of Fe-oxyhydroxides where As was co-precipitated and adsorbed (Cappuyns et Swennen 2008; Asta et al. 2009; Razzouki et al. 2015). The high concentrations of Ca, at $\text{pH} < 8$, in all solids indicated a high and fast dissolution of carbonate to neutralize the acidity. High concentrations of Ni was found at acidic and strongly basic pH for WA50 and PBR. However, Ni concentrations in the both solids obey the D019 and MDMER regulatory limits for pH 7–12. Oppositely, Ni concentrations from C50 was low and stayed stable in acidic zone, even at $\text{pH} > 8$, when its concentration (< 0.02 mg/L) remained below the criteria set by D019 and MDMER. Dissolution of Zn was maximal at $\text{pH} < 6$, where WA50 presented the highest value (190 mg/L). The low leaching zone of Zn was at pH 7–12 for all solids. High concentrations of Cu were found with acidic ($\text{pH} < 5$) and strongly alkaline ($\text{pH} > 12$) water, for solids from WA50 and PBR. However, regardless of the pH's values, the concentration of Cu was low and below limits of D019 and

MDMER for C50. The lowest leaching of Cu from WA50 was between $5 < \text{pH} < 11$. However, the pH stability zone for PBR was between $6.5 < \text{pH} < 12$.



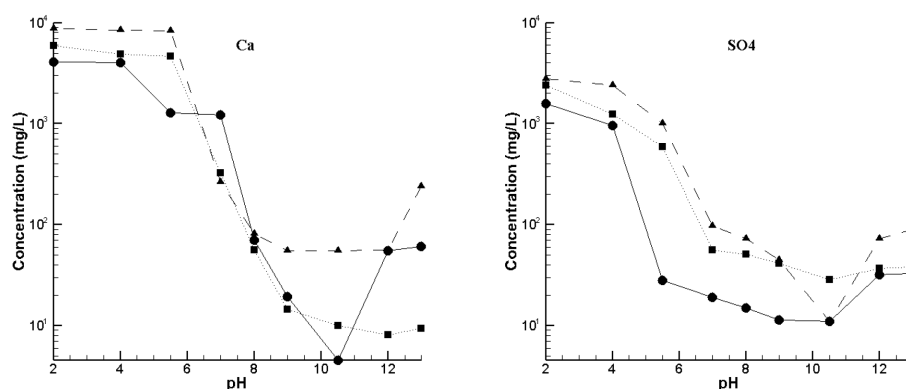


Figure 4.8 Leaching of elements from WA50, PBR and C50 during pHstat test

4.4.5 Comparison of TCLP and pH_{stat} tests with other regulation limits

Based on the TCLP results and according to the limits of TCLP, D019, MDMER and UTS, solids from the PBR and C50 could be considered as non-hazardous. The concentration of Ni and Zn were relatively high in WA50 relative to the regulation criteria as set by D019 and MDMER. Disposal through landfilling could be a viable storage option for WA50 because Zn is not an underlying hazardous constituent (USEPA 2017). However, with respect to Ni concentrations, WA50 is considered as hazardous residues that could not be stored or co-disposed with municipal wastes. According to D019, MDMER, TCLP and UTS regulations, PBR and C50 could be considered as non-hazardous wastes. However, with the CCC limits, all solids are considered as potentially hazardous with respect to Zn concentration (and Ni concentration for WA50). Based on the pH_{stat} test, disposal of all solids in neutral to slightly basic pH is recommended. Likewise, the higher the neutralizing capacity, the greater the stability of the sludge. Metal stability is also depending on the pH of the water or the medium, which is in contact with the residues. Any contact with acidic water or soil must be avoided in order to prevent metal release. Co-disposing with alkaline wastes such as red mud (from iron and steel manufacturing), fines concrete, waste incineration etc. in waste piles or landfills is not allowed as it can be an environmental risk once rainwater infiltrates to the alkaline wastes.

Therefore, disposal in a surface impoundment, waste pile or landfill at pH 7–8 could be considered for all solids and would respect the threshold values of D019 and MDMER. Under these conditions, the solids could withstand environmental stresses and aging (absorption of carbon dioxide, contact

with acid rain, mixing with other materials) often encountered in landfill sites. Outside the indicated pH (7–8), all solids could be considered as hazardous materials and could be classified according to their environmental hazard as follows: WA50 > PBR > C50.

4.5 Conclusion

The present study evaluated the leaching potential of contaminants from solid residues of a laboratory passive multi-step treatment for Fe-rich AMD. All solids had high neutralizing potential. High inorganic carbon was found in C50 whereas organic carbon was high in WA50 and PBR. Significant metal concentrations were measured in all solids, particularly in the pre-treatment unit (WA50). The TCLP tests showed that Fe was not a problematic contamination. The pHstat results suggested that all solids should be stored in near neutral to slightly basic pH environment in order to prevent metal release. Comparison with regulation thresholds showed that contaminated drainage with significant concentrations of Ni (in the pretreatment unit- WA50) and Zn (in all units) could occur. The overall findings also suggested that co-disposal with municipal wastes could be a storage option for solids from the PBR and C50. Further studies should be undertaken by testing: 1) other leaching tests (SPLP, CTEU-9, etc.), 2) kinetic test to assess long-term metal stability, 2) stabilisation/solidification approaches, and 4) options for metal recovery.

Acknowledgements

This study was funded by the NSERC (Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada), Canada Research Chairs Program, the Fonds de Recherche du Québec - Nature et Technologies (FRQNT, Québec's Research Funds – Nature and Technologies) and the industrial partners of the RIME UQAT-Polytechnique Montreal, including Agnico Eagle, Canadian Malartic Mine, Iamgold, Raglan Mine-Glencore, Rio Tinto and Goldcorp.

References

- Aceró, P., Ayora, C., Torrentó, C., Nieto, J.M., 2006. The behavior of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 4130–4139.
- APHA (American Public Health Association), 2012. Alkalinity titration, Standard methods for the examination of water and wastewater, 22nd ed. Greenberg A. (Eds), Washington DC, USA.
- Asta, M.P., Cama, J., Martínez, M., Giménez, J., 2009. Arsenic removal by goethite and jarosite in acidic conditions and its environmental implications. *J. Hazard. Mater.* 171, 965–972.
- ASTM (American Society for Testing and Materials), 1995. Standard test method for pH of soils. In: *Annual Book of ASTM Standards D4972-95a*, Washington, DC.
- Ayora, C., Caraballo, M.A., Macías, F., Rötting, T.S., Carrera, J., Nieto, J.M., 2013. Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt: 2. Lessons learned from recent passive remediation experiences. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 7837–7853.
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., Traina, S.J., Winland, R.L., Wolf, M., 1996. Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60(12), 2111–2121.
- Brouwer, H., Murphy, T.P., 1994. Diffusion method for the determination of acid-volatile sulfides (AVS) in sediment. *Environ. Toxicol. Chem.* 13, 1273–1275.
- Calugaru, I.L., Neculita, C.M., Genty, T., Bussière, B., Potvin, B., 2016. Performance of thermally activated dolomite for the treatment of Ni and Zn in contaminated neutral drainage. *J. Hazard. Mater.* 310, 48–55.
- Cappuyns, V., Swennen, R., 2008. The application of pHstat leaching tests to assess the pH-dependent release of trace metals from soils, sediments and waste materials. *J. Hazard. Mater.* 158, 185–195.
- Caraballo, M.A., Rötting, T.S., Verónica, S., 2010. Implementation of an MgO-based metal removal step in the passive treatment system of Shilbottle, UK: Column experiments. *J. Hazard. Mater.* 181, 923–930.

- Caraballo, M.A., Macías, F., Rötting, T.S., Nieto, J.M., Ayora, C., 2011. Long term remediation of highly polluted acid mine drainage: A sustainable approach to restore the environmental quality of the Odiel river basin. *Environ. Pollut.* 159, 3613–3619.
- Caraballo, M.A., Serna, A0, Macías, F0, Pérez-López, R., Ruiz-Cánovas, C., Richter, P., Becerra-Herrera, M., 2018. Uncertainty in the measurement of toxic metals mobility in mining/mineral wastes by standardized BCR@SEP, *J. Hazard. Mater.* 360, 587–593.
- CEAEQ (Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec), 2003. Détermination de la matière organique par incinération : méthode de perte de feu (PAF), MA. 1010 – PAF 1.0, Ministère de l'Environnement du Québec, 2003, 9 p. <http://collections.banq.qc.ca/ark:/52327/bs35531> (last access October 12, 2018).
- CEAEQ, 2012. Protocole de lixiviation pour les espèces inorganiques, MA. 100 - Lix.com. 1.1. <http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA100Lixcom11.pdf> (last access October 12, 2018).
- CEAEQ, 2013. Détermination du carbone et du soufre : méthode par combustion et dosage par spectrophotométrie infrarouge, MA. 310 – CS 1.0, Rév. 3, Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs du Québec, 2013, 8 p. <http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA310CS10.pdf> (last access October 12, 2018).
- CEN/TS 14429, 2005. Characterization of waste – Leaching behaviour tests – Influence of pH on leaching with initial Acid/base addition, Comité Européen de Normalisation, Brussels, Belgium, 2005.
- Couvidat, J., Chatain, V., Bouzahzah, H., Benzaazoua, M., 2018. Characterization of how contaminants arise in a dredged marine sediment and analysis of the effect of natural weathering. *Sci. Total Environ.* 624, 323–332.
- Crane, R.A., Sapsford, D.J., 2018. Selective formation of copper nanoparticles from acid mine drainage using nanoscale zerovalent iron particles. *J. Hazard. Mater.* 347, 252–265.
- Favas, P.J.C., Sarkar, S.K., Rakshit, D., Venkatachalam, P., Prasad, M.N.V., 2016. Acid Mine Drainages from Abandoned Mines: Hydrochemistry, Environmental Impact, Resource

Recovery, and Prevention of Pollution. *Environmental Materials and Waste: Resource Recovery and Pollution Prevention*, 413–462.

- Fernández-Ondoño, E., Bacchetta, G., Lallena, A.M., Francisco, B.N., Ortiz, I., Jiménez, M.N., 2017. Use of BCR sequential extraction procedures for soils and plant metal transfer predictions in contaminated mine tailings in Sardinia. *J. Geochem. Explor.* 172, 133–141.
- Genty, T., Neculita, C.M., Bussière, B., Zagury, G.J., 2012a. Environmental behaviour of sulphate-reducing passive bioreactor mixture. In: *Proc. of the 9th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD)*, Ottawa, ON, Canada, May 20–26.
- Genty, T., Bussière, B., Benzaazoua, M., Zagury, G.J., 2012b. Capacity of wood ash filters to remove iron from acid mine drainage: Assessment of retention mechanism. *Mine Water Environ* 31, 273–286.
- Genty, T., Bussière, B., Dionne, J., Neculita, C.M., 2016. Passive biochemical treatment of ferriferous mine drainage: Lorraine mine site, Northern Quebec, Canada, *International Mine Water Association (IMWA) Annual Conference: Mining meets Water - Conflicts and Solutions*, Leipzig, Germany, July 11–15.
- Genty, T., Bussière, B., Benzaazoua, M., Neculita, C.M., Zagury, G.J., 2017. Iron removal in highly contaminated acid mine drainage using passive biochemical reactors. *Water Sci. Technol.* 76, 833–1843.
- Genty, T., Bussière, B., Benzaazoua, M., Neculita, C.M., Zagury, G.J., 2018a. Changes in efficiency and hydraulic parameters during the passive treatment of ferriferous acid mine drainage in Biochemical Reactors. *Mine Water. Environ.* 1–10.
- Jong, T., Parry, D., 2005. Evaluation of the stability of arsenic immobilized by microbial sulfate reduction using TCLP extractions and long-term leaching techniques. *Chemosphere* 60, 254–265.
- Johnson, D.B., Hallberg, K.B., 2005. Biogeochemistry of the compost bioreactor components of a composite acid mine drainage passive remediation system. *Sci. Total Environ.* 338, 81–93.
- Kim, J.Y., Kim, K.W., Ahn, J.S., Ko, I., Lee, C.H., 2005. Investigation risk assessment modeling of As and other heavy metals contamination around five abandoned metal mines in Korea *Environ. Geochem. Health.* 27(2), 193–203.

- Kousi, P., Remoundaki, E., Hatzikioseyan, A., Korkovelou, V., Tsezos, M., 2018. Fractionation and leachability of Fe, Zn, Cu and Ni in the sludge from a sulphate-reducing bioreactor treating metal-bearing wastewater. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25(36), 35883–35894.
- Lee, W., Lee, S., Yun, S., Lee, P., Hwang, Y.S., Kim, S., 2016. A novel method of utilizing permeable reactive kiddle (PRK) for the remediation of acid mine drainage. *J. Hazard. Mater.* 301, 332–341.
- Liu, F., Qiao, X., Zhou, L., Zhang, J., 2018. Migration and fate of acid mine drainage pollutants in calcareous soil. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 15(8), 1759.
- Macías, F., Caraballo, M.A., Nieto, J.M., 2012a. Environmental assessment and management of metal-rich wastes generated in acid mine drainage passive remediation systems. *J. Hazard. Mater.* 229-230, 107–114.
- Macías, F., Caraballo, M.A., Rötting, T.S., Pérez-López, R., Nieto, J.M., Ayora, C., 2012b. From highly polluted Zn-rich acid mine drainage to nonmetallic waters: Implementation of multi-step alkaline treatment system to remediate metal pollution. *Sci. Total Environ.* 433, 323–330.
- Macías, F., Pérez-López, R., Caraballo, M.A., Cánovas, R.C., Nieto, J.M., 2017a. Management strategies and valorization for waste sludge from active treatment of extremely metal-polluted acid mine drainage: A contribution for sustainable mining. *J. Clean. Prod.* 141, 1057–1066.
- Macías, F., Pérez-López, R., Caraballo, M.A., Sarmiento, A.M., Cánovas, C.R., Nieto, J.M., Olías, M., Ayora, C., 2017b. A geochemical approach to the restoration plans for the Odiel River basin (SW Spain), a watershed deeply polluted by acid mine drainage. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24(5), 4506–4516.
- Martínez, N.M., Basallote, M.D., Meyer, A., Cánovas, C.R., Macías, F., Schneider, P., 2019. Life cycle assessment of a passive remediation system for acid mine drainage: Towards more sustainable mining activity. *J. Clean. Prod.* 211, 1100–1111.
- Methods for the Chemical Analysis of Water and Wastes (MCAWW), 1978. EPA/600/4-79/020 <http://www.caslab.com/EPA-Methods/PDF/EPA-Method-3762.pdf> (last access October 12, 2018).

- Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et Lutte Contre les Changements Climatiques (MDDELCC), 2013. Critère de qualité de l'eau de surface. Direction de suivi de l'état de l'environnement. Bibliothèque et Archives Nationales du Québec, QC, Canada, 510p.
- MDDELCC, 2017. Détermination des solides totaux et des solides totaux volatils : méthode gravimétrique, MA. 100 – S.T. 1.1, Rév. 5, Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 2017, 13 p. <http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA100ST11.pdf> (last access October 12, 2018).
- Ministry of Justice (MOJ), 2002. Metal and Diamond Mining Effluent regulations (MDMER). Fisheries act, SOR/2002-222. <http://laws-lois.justice.gc.ca/PDF/SOR-2002-222.pdf> (last access October 12, 2018).
- Neculita, C.M., Zagury, G.J., Bussière, B., 2008. Effectiveness of sulfate-reducing passive bioreactors for treating highly contaminated acid mine drainage: II. Metal removal mechanisms and potential mobility. *Appl. Geochem.* 23, 3545–3560.
- Nordstrom, K., Blowes, D.W., Ptacek, C.J., 2015. Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: an update. *Appl. Geochem.* 57, 3–16.
- Park, I., Tabelin. C.B., Magaribuchi. K., Seno. K., Ito, M., Hiroyoshi, N., 2018. Suppression of the release of arsenic from arsenopyrite by carrier-microencapsulation using Ti-catechol complex. *J. Hazard. Mater.* 344, 322–332.
- Pinto, P.X., Al-Abed, S.R., Holder, C., Reisman, D.J., 2014. Evaluation of metal partitioning and mobility in a sulfidic mine tailing pile under oxic and anoxic conditions. *J. Environ. Manage.* 140, 135–144.
- Rakotonimaro, T.V., Neculita, C.M., Bussière, B., Zagury, G.J., 2016. Effectiveness of various dispersed alkaline substrates for the pre-treatment of ferriferous acid mine. *Appl Geochem* 73, 13–23.
- Rakotonimaro, T.V., Neculita, C.M., Bussière, B., Zagury, G.J. 2017a. Comparative column testing of three reactive mixtures for the bio-chemical treatment of iron-rich acid mine drainage. *Miner. Eng.* 111, 79–89.

- Rakotonimaro, T.V., Neculita, C.M., Bussière, B., Benzaazoua, M., Zagury, G.J. 2017b. Recovery and reuse of sludge from active and passive treatment of mine drainage-impacted waters: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24(1), 73–91.
- Rakotonimaro, T.V., Neculita, C.M., Bussière, B., Genty, T., Zagury, G.J., 2018. Performance assessment of laboratory and field-scale multi-step passive treatment of iron-rich acid mine drainage for design improvement. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25(18), 17575–17589.
- Razzouki, B., Hajjaji, S., Azzaoui, K., Errich, A., Lamhamdi, A., Berrabah, M., Elansari, L.L., 2015. Physicochemical study of arsenic removal using iron hydroxide. *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (5), 1444–1450.
- Rötting, T.S., Caraballo, M.A., Serrano, J.A., Ayora, C., Carrera, J., 2008. Field application of calcite Dispersed Alkaline Substrate (calcite-DAS) for passive treatment of acid mine drainage with high Al and metal concentrations. *Appl. Geochem.* 23(6), 1660–1674.
- Simonton, S., Dimsha, M., Thomson, B., Barton, L.L., Cathey, G., 2000. Long-term stability of metals immobilized by microbial reduction. In: *Proceedings of the 2000 Conference on Hazardous Waste Research: Environmental Challenges and Solutions to Resource Development, Production and Use*, Southeast Denver, CO, pp. 394–403.
- Skousen, J., Zipper, C.E., Rose, A., Ziemkiewicz, P.F., Nairn, R., McDonald, L.M., Kleinmann, R.L., 2017. Review of passive systems for acid mine drainage treatment. *Mine Water Environ.* 36 (1), 133–153.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1996. *Aquatic chemistry, chemical equilibria and rates in natural waters* (third ed.). John Wiley & Sons, Inc, New York, USA, p. 1022.
- Theng, B.K.G., Yuan, G.D., 2008. Nanoparticles in the soil environment. *Elements* 4, 395–399.
- Tsiridis, V., Samaras, P., Kungolos, A., Sakellaropoulos, G.P., 2006. Application of leaching tests for toxicity evaluation of coal fly ash. *J. Env. Toxicol.* 21(4), 409–416.
- USEPA (US Environmental Protection Agency), 1992. Method 1311: toxicity characteristic leaching procedure, SW-846: Test methods for evaluating solid waste - Physical/Chemical Methods. Washington, D.C. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/1311.pdf> (last access October 12, 2018).

- USEPA, 2012. Method 1313: Liquid-solid partitioning as a function of extract pH using a parallel batch extraction procedure. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/1313.pdf> (last access October 12, 2018).
- USEPA, 2016. National Recommended Water Quality Criteria. <https://www.epa.gov/wqc/national-recommended-water-quality-criteria-aquatic-life-criteria-table> (last access October 12, 2018).
- USEPA, 2017. Land disposal restrictions, rules and regulations. <https://www.epa.gov/hw/land-disposal-restrictions-hazardous-waste> (last access October 12, 2018).
- Vadapalli, K., Klink, M., Etchebers, O., Petrik, L., Gitari, W., White, R., Key, D., Iwuoha, E., 2008. Neutralization of acid mine drainage using fly ash, and strength development of the resulting solid residues. *South African J. Sci.* 104, 317–322.
- Van Herreweghe, S., Swennen, R., Cappuyns, V., Vandecasteele, C., 2002. Chemical associations of heavy metals and metalloids in contaminated soils near former ore treatment plants: a differentiated approach with emphasis on pHstat-leaching. *J. Geochem. Explor.* 76(2), 113–138.

CHAPITRE 5 ARTICLE 2 - PREDICTION OF THE ENVIRONMENTAL BEHAVIOR OF RESIDUES FROM THE PASSIVE TREATMENT OF ACID MINE DRAINAGE²

Cet article a été publié dans la revue *Applied Geochemistry* en Septembre 2019.

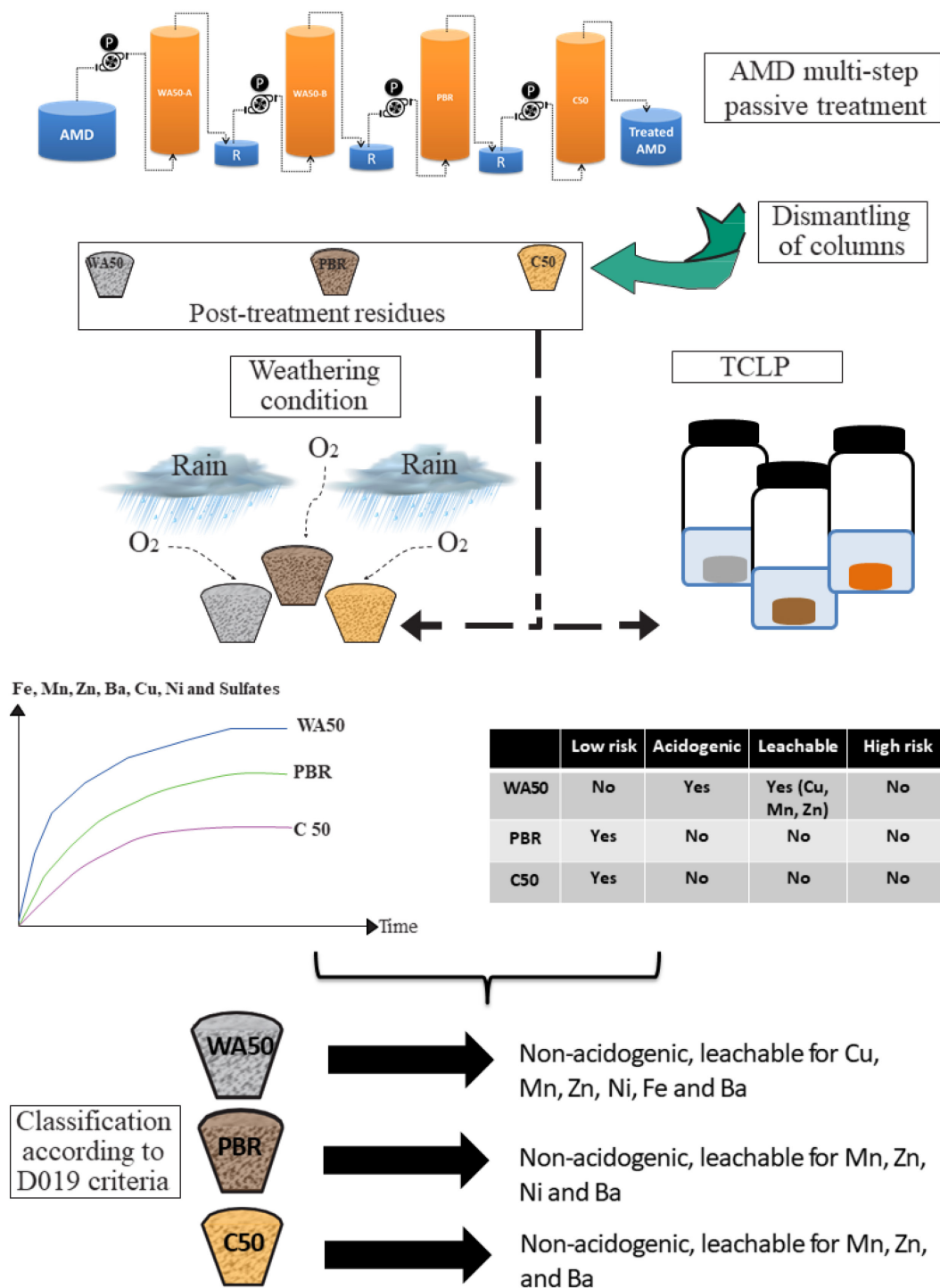
5.1 Abstract

Passive treatment systems are frequently used for acid mine drainage (AMD) remediation in closed and abandoned mine sites, but they have a limited lifespan and often need renewing. The generated metal-rich residues from these types of treatment show an inconsistent stability. To ensure their proper management, residues require a complete investigation of their potentially mobile and leachable contaminants, including metals and sulfates. To do so, three different post-treatment solids—WA50, PBR and C50—were collected from a laboratory Fe-AMD passive treatment system. Chemical and mineralogical characterization, followed by toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) and kinetic tests in weathering cells under wetting/drying cycles, were undertaken to assess the environmental behavior of the collected residues. Results showed that metals and sulfates occurred in the form of hydroxides, oxy-hydroxides, sulfate and native sulfur. They also showed that a possible generation of contaminated neutral drainage by Ni, Cu, Mn and Zn could occur from WA50 residues. Several discrepancies were found in the classification of the PBR and C50, since they were classified as “low risk” wastes but showed high release of other contaminants (Ba, Cu, Mn and Zn) that exceeded the regulatory limits during kinetic testing. To ensure the stability of the contaminants in the residues, any contact with water and oxygen must be avoided. Storage in a dry environment could be the appropriate option for their responsible management and prevention of a subsequent metal release.

² Jouini, M., Rakotonimaro, T.V., Neculita, C.M., Genty, T., Benzaazoua, M., 2019. Prediction of the environmental behavior of residues from the passive treatment of acid mine drainage. *Applied Geochemistry*, 110, 104421 (<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104421>).

Keywords: Mine waste, leaching potential, passive treatment systems, TCLP, kinetic test, sludge management.

Graphical abstract



Highlights

- Residues from WA50 are considered “leachable,” according to mining effluent criteria of Directive (D019).
- Residues from PBR and C50 are considered “low risk” but could generate a contaminated drainage under weathering conditions.
- Static and kinetic tests show inconsistencies in the classification of residues.
- All the residues should not be in contact with water and oxygen.

5.2 Introduction

In all anthroposystems, proper waste management is a crucial environmental protection and preservation issue. Acid mine drainage (AMD) resulting from mineral resources exploitation has significant environmental impacts on humans, animals and plants, and requires a responsible management (Liu et al., 2018). In abandoned mine sites, multi-step passive treatment systems (PTS), which are a combination of chemical and biochemical treatment units, are preferred to treat metal-rich AMD (Martínez et al., 2019). Passive treatment technologies include passive biochemical reactors (PBRs) (Neculita et al., 2008; Genty et al., 2017), oxic and anoxic limestone drain (Cravotta and Ward, 2008), dispersed alkaline substrate (DAS) (Macías et al., 2012a; Rakotonimaro et al., 2016), cascade aeration, etc. After a certain duration, these PTS must be renewed because they jam. Proprieties of metal-rich residues (including secondary precipitates) from dismantled PTS depend on the quality of the water to be treated as well as the available and affordable technologies. Passive treatment residues generated in previous studies showed that their stability is difficult to predict (Jouini et al., 2019; Macías et al., 2012b). In fact, metal-rich (As, Cr and Se) residues from PBRs were classified as non-hazardous (Simonton et al., 2000), while As-rich residues from PBRs were considered inert (Jong and Parry, 2005). However, metal-rich (Fe, Zn, Ni and Cu) residues from PBRs were characterized as hazardous and inappropriate for landfilling without pre-treatment (Kousi et al., 2018). Moreover, Fe-rich residues from PBRs were reported to be unstable and to require storage under water at near neutral pH to prevent metal and sulfates remobilization (Genty et al., 2012a). Other studies recommended that metal-rich DAS residues (Fe, Al and Zn) be stored in a dry and reducing environment to prevent metal release (Macías et al., 2012b). For residues from Fe-rich PBR and DAS systems, researchers suggested

that contact with acidic water, acidic soil and alkaline wastes should be avoided to ensure their stability and, consequently, their safe disposal according to different regulations (Jouini et al., 2019).

Little is known about the prediction of metals' and sulfates' potential mobility in multi-step passive treatment systems from Fe-rich AMD (Fe-AMD) using PBR and DAS units simultaneously. Residues from PTS could subsequently regenerate a contaminated drainage once exposed to atmospheric conditions (water and oxygen). Hence, an appropriate management is mandatory to control the potential contaminants' release.

To do so, several leaching tests have been used widely to evaluate the environmental behavior of waste. They are often used as quick tests to evaluate the short-term water quality or to classify solid waste (hazardous, non-hazardous, valuable or non-valuable materials). In most cases, these leaching tests are either a regulatory method (approved by governmental agencies) or a standard method (adopted by standard organizations such as ASTM and ISO). In other cases, research methods (developed by researchers for a specific context) are used to overcome the limits of the standardized approaches while assessing contaminant leaching. Leaching tests include: 1) toxicity characteristic leaching procedure (TCLP), which is commonly used to determine if a pre-treatment of waste is necessary before its disposal, to evaluate the possible co-deposition with municipal waste and, finally, to classify the waste (USEPA, 1992); 2) synthetic precipitation leaching procedure (SPLP), which determines the concentration of inorganic species potentially leached by acid rain contact (USEPA, 1994); 3) CTEU-9 a more local test developed and conducted in Quebec, Canada, which determines the concentration of inorganic species likely to be leached in contact with water (CEAEQ, 2012); 4) the California Waste Extraction Test (WET), a more local test developed and conducted in California, USA, which is used to classify the waste (Hooper et al., 1998); and 5) the pH-dependent leaching test and the liquid-solid partitioning of inorganic constituents at neutral pH, which aim to evaluate the contaminant release potential, the most suitable disposal, the beneficial use and the treatment effectiveness of waste (USEPA, 2012a; 2012b). Moreover, the sequential extraction procedure (SEP), considered an operational indirect speciation test, was also investigated to evaluate the behavior of contaminants to anticipate the fate of waste (Macías et al., 2012b). All of these leaching tests have limitations, however. For example, TCLP standards for metals take into account only As, Ba, Cd, Cr, Hg and Pb, while other contaminants such as Cu, Fe, Ni and Zn are not considered. For SPLP, the presence of sulfate in

the leaching solution could limit the dissolution of sulfates-bearing minerals (Shieh, 2001). The SEP assesses metal solubility rates only in soils and sediments that contain low to moderate metal concentrations (Caraballo et al., 2018). The WET uses citric acid, much more aggressive than acetic acid, which may complex Pb as well as Hg and therefore increase their solubility (Hooper et al., 1998).

To overcome the limits of these leaching tests, various kinetic tests were carried out to predict and accelerate the reactivity of waste and to assess its long-term geochemical behavior. The kinetic tests attempt to mimic a natural weathering. They were mostly used in the mining field to predict acid and contaminants release potential of sulfide-rich materials or mine waste (waste rock and tailings) (Bouzahzah et al., 2014). They were also used to predict the leaching potential of fresh and aged dredged marine sediments (Couvidat et al., 2018), as well as residues from Fe-rich (Genty et al., 2012a) and As-rich AMD treatment (Jong and Parry, 2005). These tests are also considered reproducible (Demers et al., 2011). The kinetic test in weathering cells (WCs) has the advantage of being fast (15–20 weeks) and requiring only a small amount of sample (Bouzahzah et al., 2014). To summarize, short-term leaching test methods have a limited ability to represent anticipated leaching conditions in the field. Therefore, kinetic tests were performed to obtain a better evaluation of metals mobilization.

The present work builds on an earlier study that evaluated the leaching potential of contaminants from a laboratory passive multi-step treatment for Fe-rich AMD (Jouini et al., 2019). The overall findings demonstrated that any contact of PTS residues with acidic or alkaline media is not allowed, and, therefore, disposal in neutral to slightly basic pH is recommended to prevent metal release. However, long-term metal stability from these residues under weathering conditions was not investigated until now. Similarly, little is known about the classification of these residues (are they acidogenic, leachable, low risk or high risk?). Thus, the main objective of the present study was to predict the environmental behavior of the PBR and DAS-based residues to classify them and to further anticipate their potential fate for a better management scenario.

5.3 Materials and methods

5.3.1 Sampling

The study was performed with three solid samples collected from a laboratory tri-step passive system used for the treatment of Fe-AMD for over 1 year (Rakotonimaro et al., 2018) as illustrated in Figure 5.1. A complete description of the pilot-scale laboratory experimental design, column components, AMD composition and treatment efficiency have been reported previously (Rakotonimaro et al., 2018). Detailed characterization of the initial substrates, prior to the treatment, for each column was also presented previously (Jouini et al., 2019). Specifically, the tri-step treatment system consisted of the following: 1) WA50 (50% wood chips and 50% wood ash) for Fe-pre-treatment; 2) PBR (10% sand, 40% wood chips, 20% chicken manure, 10% compost and 20% calcite) for SO_4^{2-} treatment; and 3) a polishing unit C50 (50% calcite and 50% wood chips). During the treatment, iron and sulfate removal exceeded 99% and 46–74%, respectively, while the pH increased to ~ 8.1 . Further details, including treatment efficiency over the duration of the study, are provided elsewhere (Rakotonimaro et al., 2018). After dismantling, samples were collected from the following units: WA50-A (simplified as WA50), PBR and C50 (Figure 5.1). For a better representativity, solids were collected from depths of 0–10 cm, 30–40 cm and 50–60 cm of each column (60 cm of height). After sampling, they were stored at $T < 4^\circ\text{C}$ in double-sealed containers to avoid alteration prior to their characterization. Handling and drying of solids were performed in an anaerobic chamber (under inert atmosphere: N_2) to avoid any eventual changes in metal and sulfur speciations.

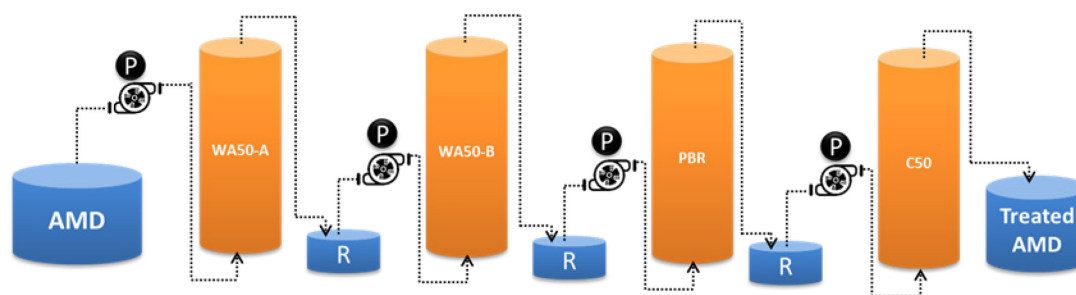


Figure 5.1 AMD multi-step passive treatment system (R: recovery, P: pump)

To predict the environmental behavior of residues, chemical composition and mineralogy were analyzed. Leaching and kinetic tests were also conducted to assess the potential mobility of contaminants (metals and sulfates) from the residues.

5.3.2 Chemical characterization

Chemical characterization consisted of determining the elemental composition: metals, total carbon (TC), inorganic carbon (IC) and total sulfur (TS). Metal content was determined by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES; relative precision of 5%) using a Perkin Elmer OPTIMA 3100 RL after acidic digestion (HNO_3 , Br_2 , HCl and HF). The TS and TC were determined by combustion in an induction furnace (ELTRA CS-2000) at 1360°C , which is coupled to an infrared analyzer for carbon dioxide and sulfur dioxide detection (MA. 310 – CS 1.0) (CEAEQ, 2013). The IC was determined after calcination of the solids for 16 h at 375°C in a muffle furnace (Nabertherm HTCT 01/16) and then combustion in an induction furnace at 1360°C .

To classify the residues, results were compared to “generic soil criterion A” of the Soil Protection and Rehabilitation of Contaminated Sites Policy (SPRCSP) (Beaulieu, 2019). Soil A criterion corresponds to background levels (mg/kg) for metals, metalloids and sulfur for a given geological province (Table E1, Supplementary material). The acid-base accounting was used to determine the acid generating potential (AGP) of residues. The acidic potential (AP) was determined using the method MA. 110 ACISOL 1.0 (CEAEQ, 2014) as shown in equation (1). Carbonates neutralizing potential (CNP) was estimated based on the amount of carbon as carbonates (%IC) as shown in equation (2) (Benzaazoua et al., 2004). Calculation of CNP based on carbonates gives an overestimation when the samples contain Fe (e.g. siderite) and/or Mn (e.g. ankerite) and an underestimation of silicates contribution in acid neutralization (reactive only under acidic condition). Net neutralization potential (NNP) was determined by the difference between the CNP and AP values as shown in equation (3) (Benzaazoua et al., 2004).

$$AP = 31.25 \times \%TS \quad (1)$$

$$CNP = 83.33 \times \%IC \quad (2)$$

$$NNP = CNP - AP \quad (3)$$

A material is considered “potentially acidogenic” if $\%TS > 0.3\%$ and AGP has been confirmed using static prediction tests, satisfying at least one of the following two conditions: $NNP < 20 \text{ kg CaCO}_3/\text{t}$ and/or CNP/AP ratio (NPR) < 3 (MDDEP, 2012).

5.3.3 Mineralogical characterization

To identify mineral phases that precipitated onto surfaces of post-dismantling residues—i.e., the chemical oxidation state of metals and anions on the residues—samples were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Analyses were performed on the dried solids using a Kratos Axis Ultra X-ray photoelectron spectrometer (Al K α monochromatic source, 15 mA, 14 kV) at Surface Science Western laboratory (University of Western Ontario). The XPS can detect all elements, except the lighter ones (i.e. hydrogen and helium), with a detection limit of 0.1–0.5%, depending on the analyzed element. It can analyze the surface of the solid particles to a depth of 7 to 10 nanometers. The XPS survey spectra were obtained from an area of about 300x700 microns using a pass energy of 160 eV. High resolution XPS spectra were acquired on the same surface area using a pass energy of 20 eV.

5.3.4 Kinetic tests

Due to their ease of implementation and limited manipulation requirements, weathering cells were selected to predict the geochemical and environmental behavior of the residues (Bouzahzah et al, 2014).

5.3.4.1 Experimental approach

To better simulate field conditions, six weathering cells (WCs) were set up. The inner contour of the Büchner funnel was coated with silicone grease. A geotextile membrane was placed on the base of the Büchner funnel. A filter paper (Whatman 0.45 μ m) was placed upon that geotextile membrane. The geotextile membrane was meant to minimize the potential piercing risks of the filter paper while recovering leachates by applying suction (with vacuum pump). On this membrane, the edge was sealed with additional silicone grease to avoid disruptions between the Büchner funnel and the filter paper. Finally, an equivalent of 90 grams (dry mass) of each studied solids (WA50, PBR and C50) were deposited directly on the filter paper (Figure 5.2A). The filter paper also played an important role in preventing the loss of materials by trapping small particles that could pass through Büchner holes (perforations). A 250 mL vacuum flask was installed under every Büchner to recover the filtrate after flushing (Figure 5.2B). The six WCs were then placed on a plastic support in a PVC chamber (Figure E1, Supplementary material).

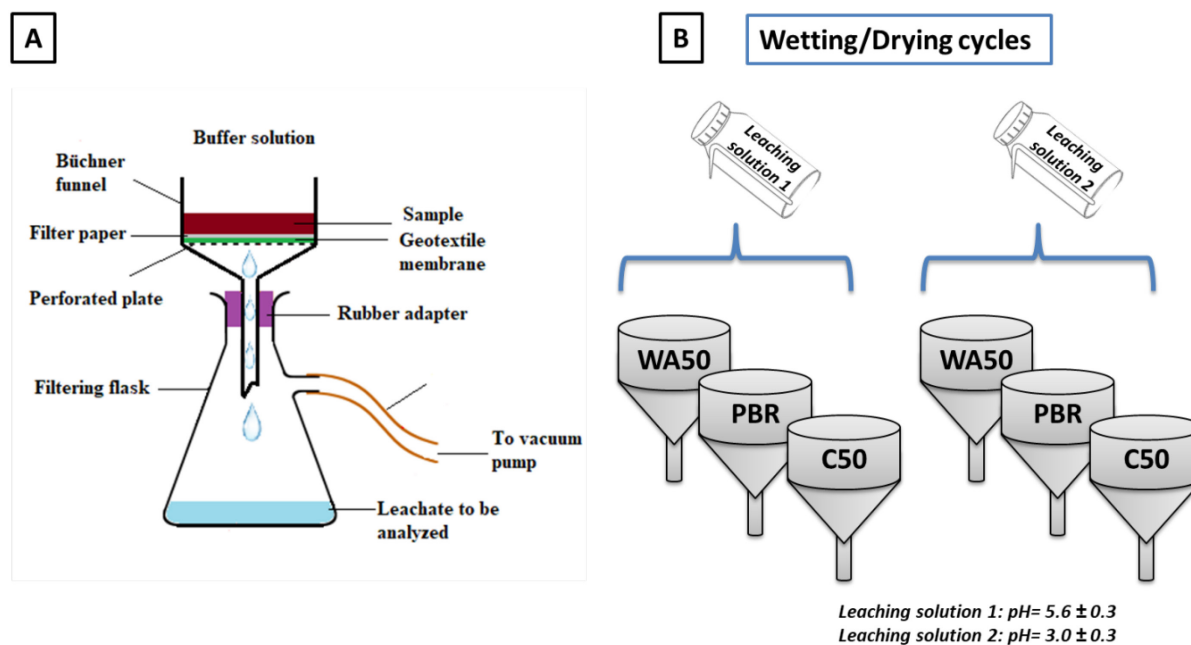


Figure 5.2 Kinetic test in weathering cells: A) design, B) rinsing process

All WCs underwent the wetting/drying (W/D) cycles (Figure 5.2B): three WCs were rinsed with leaching solution 1 (LS1: deionised water having a pH value typical of rainfall; pH = 5.6 ± 0.3), and the three other WCs were rinsed with leaching solution 2 (LS2: deionised water having a pH value typical of an AMD; pH = 3.0 ± 0.3). For each WC, during 160 days, biweekly leaching cycles were performed with 150 mL of the leaching solution (75 mL for each flushing). During each flushing, the leachates were collected using a vacuum pump after about 4 ± 0.5 h of contact with residues. Between two flushes, WCs were dried in the open air.

5.3.4.2 Analysis of leachates

All leachates were analyzed for pH, redox potential (Eh), electrical conductivity (EC), acidity, alkalinity and element concentrations (metals and sulfates). These physicochemical parameters were measured over 45 cycles after flushing, until reaching a geochemical equilibrium.

The pH was measured with a double junction electrode Orion GD9156BNWP of Thermo Scientific coupled with a VWR SympHony SB90M5 multimeter (relative accuracy ± 0.01 pH). The Eh (corrected to standard hydrogen electrode [SHE]) was measured using an Orbisint CPS12-OPA2GSA Pt/Ag/AgCl electrode related to a Benchtop Meter Symphony B30PCI (± 0.1 mV). The EC was measured using a portable Oakton Acorn CON 6 (± 0.001 mS/cm). Acidity and alkalinity

were determined by titration method using a Metrohm Binkmann, 716 DMS Trinitro. Leachates were filtered (0.45 μm) and acidified (2% HNO_3) for solution preservation, then analyzed for metal contents (ICP-AES; relative precision of 5%) using a Perkin Elmer OPTIMA 3100 RL. Sulfate concentrations were determined on the filtered samples (0.45 μm) with a DR/890 HACH colorimeter (Method 8051).

Results of metal concentrations during the kinetic test were compared to surface water quality criteria (SWQC). A hardness of 10 mg/L CaCO_3 and 400 mg/L CaCO_3 were used to calculate the SWQC for metals (Table E2, Supplementary material). The two hardness values corresponded to minimum and maximum limits values set by Quebec's surface water criteria (Beaulieu, 2019). Quebec's provincial regulation or the mining effluent criteria of Directive 019 (D019) were also used to evaluate water quality evolution (Table E3, Supplementary material).

5.3.5 Batch leaching tests

To assess the leachability of contaminants, a TCLP test was conducted for the different layers (0–10 cm, 30–40 cm and 50–60 cm) of each column (WA50, PBR and C50). The test was performed in duplicate using a leaching medium 1 (pH 4.93 ± 0.05) or 2 (pH = 2.88 ± 0.05) in a L/S ratio of 20:1 and agitated for 18 h in a rotary tumbler (30 ± 2 rpm) at room temperature (20 ± 2 °C) according to the standardized method 1311 (USEPA, 1992). Based on a pretest using HCl (1N), the leaching medium 1 (pH 4.93 ± 0.05) was used for WA50 and PBR samples, and the leaching medium 2 (pH = 2.88 ± 0.05) was used for C50 samples. After filtration (0.45 μm filter), leachates were analyzed for pH, Eh, EC and chemical composition. Results of metal concentrations after the TCLP test were compared to SWQC at water hardness of 50 mg/L CaCO_3 .

A residue is classified as “low risk” if the concentration of metals and metalloids are lower than the generic criteria for soil A and if they meet the SWQC at the end of the TCLP test (MDDEP, 2012). In addition, to be classified as low risk, a residue must not be “potentially acidogenic.” A residue is classified as “leachable” if the concentration of a given chemical parameter is greater than soil criterion A and if the same parameter has higher value than the SWQC at the end of the TCLP test. A residue is considered “high risk” if the concentration of a chemical parameter exceeds the limits set by D019 (Table E4).

5.4 Results and discussion

5.4.1 Chemical and mineralogical proprieties of residues

Chemical composition of each studied residues and coefficients of variation (Cv) are presented in Supplementary Material (Table E5).

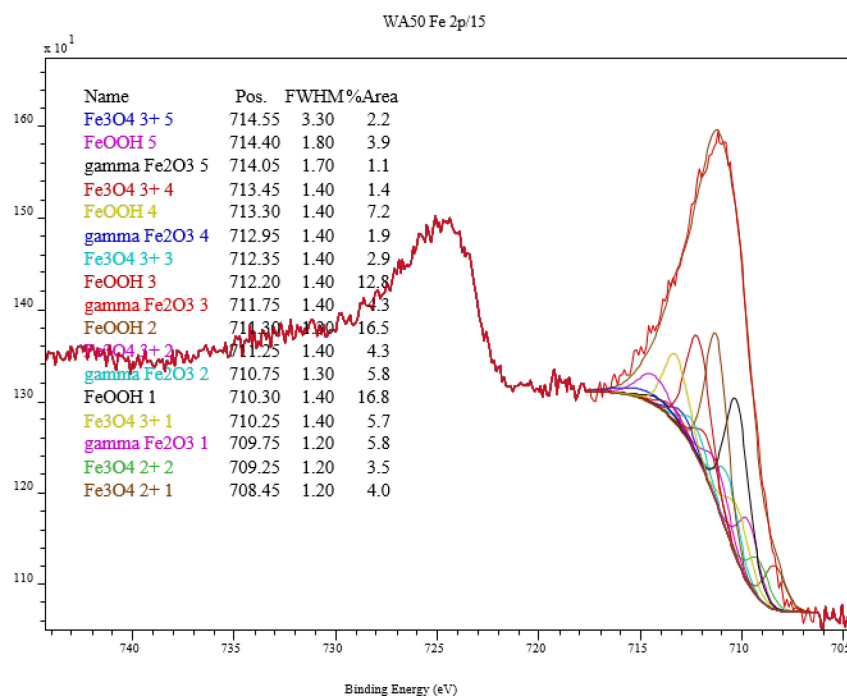
For WA50 residues, results indicated that Al, Fe and Zn were mainly concentrated in the bottom layer, whereas Mn was concentrated in the top layer. The high efficiency of Al, Fe, Mn and Zn removal by precipitation and/or sorption could explain these findings. Indeed, following the dissolution of neutralizing agents, the increase of pH led to metal precipitation in the form of oxides, hydroxides, oxy-hydroxides, oxy-hydroxy-sulfates and carbonates. In addition, no significant difference for Cr was observed between the three layers. However, non-negligible TS% content (0.9–1.2%) was found in all layers of WA50 residues as an indication of sulfates retention probably by precipitation (e.g. gypsum) and or sorption. Furthermore, TC% was high (22.6–27.6%), whereas IC% content was low (< 0.4%). Likewise, IC% was 3 to 4 times as high in the middle and top layers compared to bottom layer. These findings are probably due to the high acidity load in the AMD that directly feeds the first unit of the PTS, i.e. the WA50 unit from the bottom in an upward movement.

In PBR residues, Fe concentration was slightly higher in the bottom layer relative to the middle and top layers, respectively. However, no significant difference for Al, Mn and Zn was observed between the three layers. In addition, an important TS% was found in the bottom layer of PBR that was almost twice as high as both middle and top layers. A high sulfur removal in this unit would explain these results since it was used for sulfates treatment. Moreover, regardless of the layers, the TC% content was high and similar (21.0–23.7%) while IC% in the bottom layer was twice as high as the middle and top layers. The possible migration of calcite particles to the bottom because of density difference (calcite is heavier than organic matter) during the flow might partially explain these results.

For C50 residues, almost no differences of Fe, Al and Mn concentrations were found between layers. In addition, and as expected, regardless of the layers, concentrations of Cr, Cu and Zn were below the detection limit in C50 residues. Notably, C50 was used as a polishing unit during AMD treatment. However, significant Ca concentrations were found in all layers (~ 360 g/kg) originating

probably from calcium carbonates (in substrates) or the precipitation of Ca-bearing secondary minerals (e.g. gypsum). Moreover, low TS% content was found in all layers of C50 (< 0.07%) while high TC% content (14.3–14.7%) was observed. In addition, no variance of IC% was found between different layers, while it was 8- to 36-fold higher than in PBR and WA50, respectively.

High resolution XPS analysis of Fe and S for WA50 residues are presented in Figure 5.3. Large scan XPS analysis (0–1100 eV) and high resolution XPS analysis for all the studied samples is provided in Supplementary Material (Figure E2 to Figure E5).



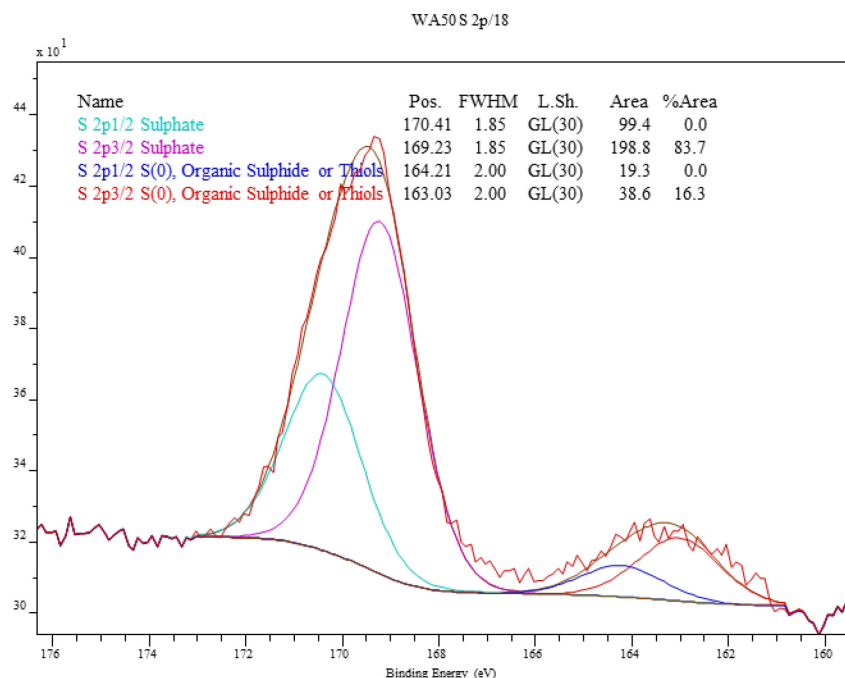


Figure 5.3 High-resolution XPS spectra of WA50 residues for Fe and S

Results of XPS confirmed the chemical composition of the neoformed phases where high C, Fe and Ca contents were found in all residues. In addition, regardless the nature of the residue, Al and S contents were low relative to Fe. Significant Si content, especially in WA50, was found in all residues probably due to the presence of quartz as well as silicates in all residues (Jouini et al., 2019). The P was found only in PBR (0.3%, Figure E2B), possibly originating from the PBR substrates in the filling mixture (e.g. chicken manure) (Genty et al., 2017). The presence of N in all residues (1.1–2.7%, Figure E2) is from the organic matter and wood chips (Rakotonimaro et al., 2018). Moreover, Zn (0.4%, Figure E2A) was only found in WA50 residues.

Fitting peaks seen in the high resolution XPS spectra of the Fe 2p suggest the presence of Fe-oxy-hydroxides (Figure 5.3; Figure E4 and Figure E5). Indeed, Fe precipitation in the form of oxides and hydroxides is a well-known mechanism during AMD treatment (Hedin et al., 1991). Precisely, Fe-oxy-hydroxides were in the form of hematite (Fe_2O_3), goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) and magnetite ($\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$). Similar findings were previously reported, where Fe-oxy-hydroxides were present in WA50, PBR and C50 but no differentiation of the phases was documented (Jouini et al., 2019). In the same study, Fe-oxy-hydroxides coated the calcite, quartz and wood chips surfaces. Unlike Fe-

oxy-hydroxides, Fe-sulfides were not detected. The low Fe to SO_4^{2-} molar ratio and negative associated saturation indices of Fe-sulfides might partially be responsible for these results.

The XPS spectra of the adventitious C 1s (Figure E3 to Figure E5) suggested the presence of carbonyl groups, ether and alcohol groups as well as hydrocarbon line C_xH_y forms from organic matter. The peak ~ 289.0 eV in C50 (Figure E5) probably corresponded to the presence of the band (O-C=O) in the form of CaCO_3 (Stipp and Hochella, 1991).

The S2p signal (Figure 5.3, Figure E5 and Figure E5) showed only two peaks for the orbit spin of 2p_{3/2}: the first one at around 169.4 ± 0.1 eV, which confirmed the presence of sulfate forms (Wu et al., 2018) and the second one at around 163.6 ± 0.1 eV, which corresponded to reduced sulfur component and that could probably be assigned to S_n (native sulfur) or S_n^{2-} and organic sulfide including thiols (Smart et al., 1999). Similar findings were also reported using secondary electron microscopy technic where S was in the form of gypsum and native sulfur (Jouini et al., 2019).

Fitting peaks for the high resolution XPS spectra of the Al 2p signal (Figure E3 to Figure E5) suggested the presence of Al-OH band probably in the form of hydroxides $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Cordier and Ollivier, 1995). Notably, the presence of $\text{Al}(\text{OH})_3$ was also well-documented previously during AMD treatment (Macías et al., 2012a).

Finally, the Zn 2p core level spectrum (Figure E2A) in WA50 showed a spin-orbit splitting between Zn 2p_{3/2} and Zn 2p_{1/2} of ~ 23 eV. Similarly, Zn 2p_{3/2} (Figure E3) showed a peak at ~ 1022.7 eV and a Zn modified Auger parameter at 2009.5 eV. These results could be assigned to Zn-O band and probably correspond to the presence of ZnO (Biesinger et al., 2010).

5.4.2 Toxicity characteristic leaching procedure extractions

Results of TCLP test (Table E6) showed that final average pH of leachates varied from near neutral (6.9 ± 0.1) to slightly basic (7.8 ± 0.1) compared to the low initial pH of the leaching medium (4.93 for WA50 and PBR; 2.88 for C50). The dissolution of the residual carbonates present in all the residues probably neutralized the acidity, consistent with the high Ca concentration in all leachates.

For TCLP leachates from WA50 residues, in the top layer, lower concentrations of Ba, Cr, Fe and Mn as well as higher concentrations of Cu, Ni and Zn were found relative to the bottom layer. No significant difference for Al leaching was observed between the three layers. Overall, concentrations of Ba, Cr, Al and Fe in the leachates from WA50 were all below the SWQC at 50

mg/L CaCO₃ water hardness (Table E6). However, concentrations of Cu (in the bottom and middle layers), Mn, Ni and Zn were higher than the aforementioned threshold limit (Table E6). Therefore, Mn, Ni, Cu and Zn could be potentially mobilized from WA50 residues if subject to weathering.

For PBR residues, almost no variation of Al and Cu was observed between all layers, while Ba concentrations were twice as high in the top layer compared to the bottom layer. In addition, the Fe concentration in the middle layer was up to 2 and 5 times higher between bottom and top layers, respectively. Conversely, Mn concentration in the middle layer was lower than the top and bottom layers. Overall, two samples exceeded the SWQC criteria at 50 mg/L CaCO₃ water hardness for Mn (top and bottom layers) and Cu (middle and top layers), while all samples from different layers exceeded the same criteria for Ni and Zn. However, concentrations of Fe, Al, Ba and Cr in the leachates from PBR were lower than the aforementioned limit threshold. Therefore, as for WA50 residues, Mn, Ni, Cu and Zn could be potentially mobilized from PBR residues if exposed to atmospheric conditions.

For C50 residues, no significant difference regarding Fe and Al leaching was observed between the different layers. In the top layer, higher concentrations of Ba, Mn and Zn as well as lower concentrations of Ni were found relative to the bottom and middle layers. In addition, two samples (top and bottom layers) exceeded the SWQC criteria at 50 mg/L CaCO₃ water hardness for Cu, while high Zn concentrations were found in leachates from all layers (Table E6).

Overall, the high concentrations of Ni and Zn measured in the leachate from all residues were probably due to their high solubility at near neutral pH (6.9–7.8) after TCLP test (Stumm and Morgan, 1996). Notably, As and Cd concentrations were below the detection limit from all studied residues.

5.4.3 Static behavior of residues and assessment of their environmental impact

The metal and sulfur content (average concentrations; Table E5) were compared to soil criterion A (Table E1) to determine if the samples can be classified as “low risk” materials (Beaulieu, 2019). Given that TS content (>0.3%) for WA50 and PBR residues was higher than the soil criterion A, the determination of their AGP was mandatory (MDDEP, 2012). In addition, the Mn, Cu, Ba and Zn exceeded the soil criterion A in WA50 and therefore could be considered as “potentially risk” waste. Consequently, a TCLP test should be conducted to correctly classify these materials. In the

same time, C50 could be classified as low risk since the metals and sulfur content complied with the criterion A.

To determine the AGP, parameters AP, CNP, NNP and NPR were used (Table 5.1). They were calculated using the mean values of IC (%) and TS (%) according to the equations (1), (2) and (3), respectively. As expected, WA50 residues had the lowest NNP among PBR and C50. Low NNP in WA50 was in agreement with IC% (0.1–0.4%). The NPR of WA50 residues were low (0.3–0.9) relative to PBR and C50, which had higher NPR values (> 3). These results confirmed the findings of a previous study where residues C50 showed the highest acid neutralizing capacity and WA50 the lowest (C50 > PBR > WA50) (Jouini et al., 2019).

According to the acid-base accounting, PBR residues were classified as non-potentially acid generating. However, for WA50 residues, since TS% > 0.3%, NPP < 20 kg CaCO₃/ton and NPR < 3, they are considered as potentially acid generating according to the D019 (MDDEP, 2012). At the same time, a kinetic test is still necessary to confirm this acidogenic behavior.

Table 5.1 Evaluation of the acid generating potential for residues

Criterion of Annex II D019		-	-	< 20	< 3	Acid generation potential D019*
Parameters		AP	CNP	NNP	NPR	
Samples	Depth (cm)	kg CaCO ₃ /ton			-	
WA50	0–10	28.1	8.3	-19.8	0.3	Yes
	30–40	37.5	33.3	-4.2	0.9	Yes
	50–60	28.1	25.0	-3.1	0.9	Yes
PBR	0–10	43.7	299.9	256.1	6.8	No
	30–40	25.0	333.2	308.2	13.3	No
	50–60	21.9	316.5	294.6	14.5	No
C50	0–10	1.9	899.6	897.7	479.8	No
	30–40	2.2	899.6	897.4	411.3	No
	50–60	1.6	908.0	906.4	581.1	No

* The material is considered potentially acid generating according to Directive 019 criterion if TS% > 0.3% and NNP < 20 kg CaCO₃/ton and/or NPR < 3 (MDDEP, 2012).

To be considered “leachable,” the content of a chemical element has to be greater than the soil criterion A, and the corresponding concentration from the TCLP test has to be higher than the SWQC. Static geochemical behavior of metals (Ba, Cu, Mn, Ni and Zn) from residues WA50, PBR and C50 residues are presented in the Figure 5.4. When a value is < DL (detection limit), the DL is used by default.

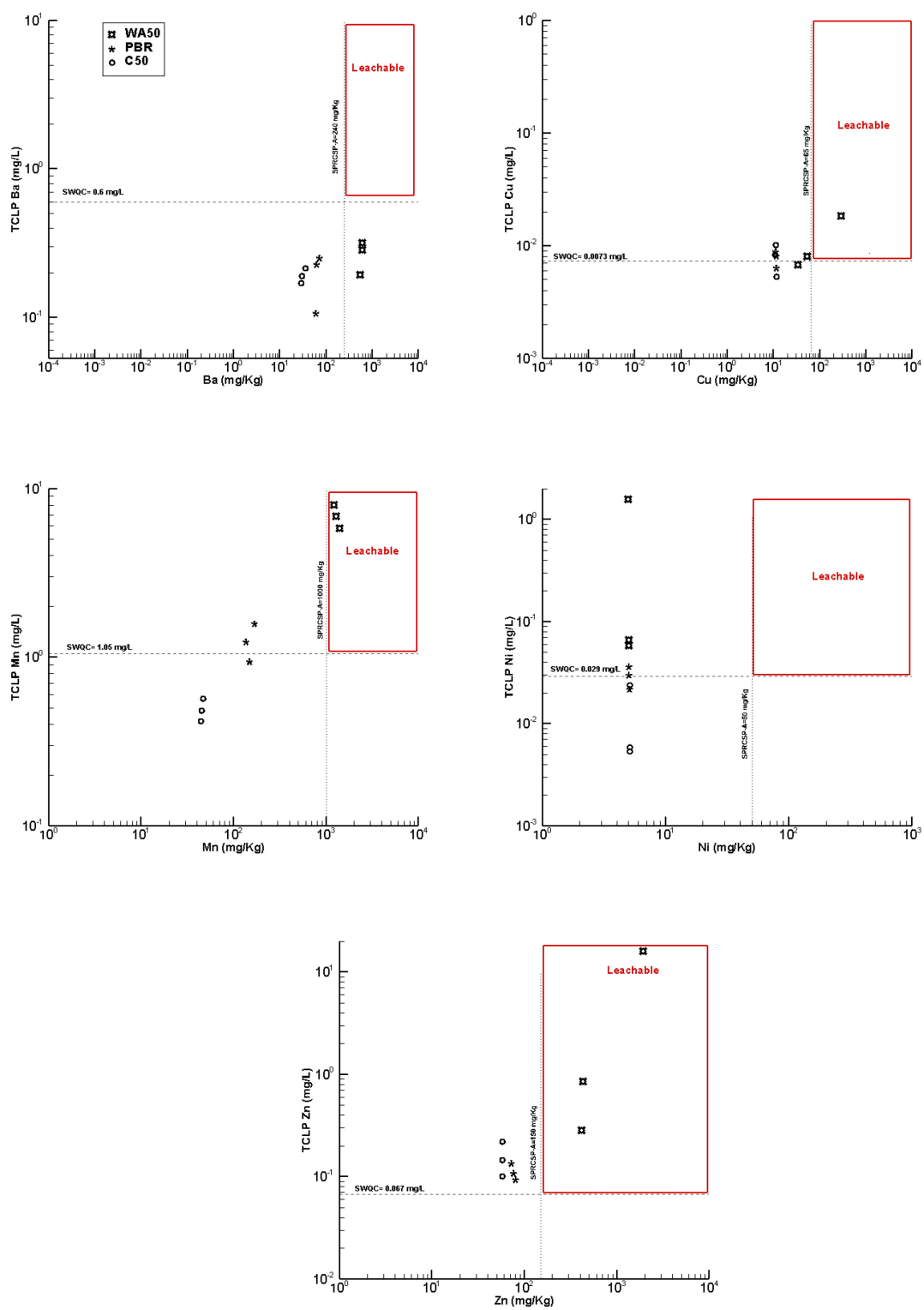


Figure 5.4 Static geochemical behavior of metals (Ba, Cu, Mn, Ni and Zn) from residues WA50, PBR and C50 residues

WA50 residues were classified as leachable for Cu, Mn and Zn. Although WA50 had a high Ba concentration (> soil criterion A), WA50 was not leachable for Ba as there is no exceedance of the SWQC (Figure 5.4). Moreover, PBR residues were not “leachable” for Cu, Mn, Ni and Zn despite the exceedance of the SWQC (Figure 5.4). Consistently, C50 were not leachable for Ba, Ni, Mn and Cu since their contents were below the two regulation criteria (i.e. SWQC and soil criterion A) (Figure 5.4). At the same time, C50 were not leachable for Zn despite the exceedance of the SWQC.

Table 5.2 provides a summary of the classification of residues. Overall, no metal concentrations measured in TCLP leachates exceeded the criteria of the Annex II (T1-A2) in D019 (Table E4). Thus, none of the residues are classified as high risk. However, residues of WA50 are classified, at the same time, as acid generating and leachable for Cu, Mn and Zn (Table 5.2). Therefore, WA50 residues should be treated before their release into the environment. This finding is consistent with a previous study where DAS residues were classified as “hazardous” according to regulatory levels (universal treatment standard and TCLP limits), and therefore treatment was recommended before disposal (Macías et al., 2012b). Concerning PBR and C50 residues, all the analyzed metals were not leachable. Moreover, these residues were potentially non acid generating. Consequently, PBR and C50 can be considered as “low risk” waste. These findings are in agreement with previous classification reported by Jong and Parry (2005) where PBR residues were not classified as hazardous according to the Australian Hazardous Waste Act.

Table 5.2 Summary of exceedances criteria (number of samples in brackets) and classification of residues

Samples	AGP ¹	Extractable metals	TCLP		Leachable ⁵
		> Criterion A ²	> SWQC ³	>T1-AII ⁴	
WA50	Yes (3)	Cu (1), Mn (3), Ba (3), S (3), Zn (3)	Cu (2), Mn (3), Ni (3), Zn (3)	None	Cu (1), Mn (3), Zn (3)
PBR	No (3)	S (3)	Cu (2), Mn (2), Ni (3), Zn (3)	None	None
C50	No (3)	S (3)	Cu (2), Zn (3)	None	None
¹ “Acid generating” according to Directive 019 criterion (MDDEP, 2012)					
² Soil Criterion A for the "Superior Province," SPRCSP (Table E1)					
³ The SWQC at water hardness of 50 mg/L CaCO ₃ (Table E2)					
⁴ “High risk” according to Table 1 of the Annex II (T1-AII) of the D019 (Table E4)					
⁵ “Leachable” according to Directive 019 criterion (MDDEP, 2012)					

5.4.4 Environmental behavior of residues under wetting/drying cycles

Because the TCLP test is too rapid (< 24 h) and requires agitation in a closed system, in situ leaching scenarios that simulated weathering conditions using WCs under W/D cycles were used as a complementary test to evaluate the long-term behaviour of contaminants. This kinetic test also enables to confirm the acid generating potential of WA50 residues.

For a better clarity of tendency, only the data of the WCs rinsed with LS1 are presented in this section, since there were no significant differences in the results of kinetic test for WCs rinsed either with LS1 or LS2. Results of WCs rinsed with LS2 are provided in Supplementary material (Table E7 to Table E9).

5.4.4.1 Electrochemical analysis: pH, Eh, conductivity, acidity and alkalinity

Regardless of the origin of residue (WA50, PBR and C50), the pH showed similar behavior for all samples, toggled between near neutral and slightly alkaline (6.8–8.2), and tended to increase throughout the test (Figure 5.5A). The highest pH (7.7–8.2) was found in the leachates from C50. In addition, Eh values varied between 350 and 550 mV, indicating the oxidizing conditions, and tended to increase slightly during the experiment (Figure 5.5B). The EC showed a decreasing trend as an indication of the decrease of contaminant concentrations (Figure 5.5E). The acidity of leachates from all samples was low (< 20 mg/L CaCO₃) and decreased over time, whereas the alkalinity was relatively high (18 and ~150 mg/L CaCO₃) and tended to increase (Figure 5.5D).

5.4.4.2 Release of metals (Ca, Ba, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn) and sulfates

Metal concentrations in leachates from all residues were compared to the Quebec government's limits D019 for Fe, Cu, Ni and Zn and to the SWQC for Ba, Mn, Fe, Cu, Ni and Zn (Figure 5.6). The SWQC¹ and SWQC² correspond to SWQC at water hardness of 400 mg/L CaCO₃ and 10 mg/L CaCO₃, respectively. Mo and Co loadings (not presented here) were low (<0.004 mg/L). Concentration metal(loid)s such as As, Cd, Cr and Pb were below the detection limit of ICP-AES. As expected, WA50 showed the highest contaminant concentrations (Fe, Mn, Zn, Cu, Ni and sulfates) since this unit, used as a pre-treatment unit for Fe-AMD, was the most charged in contaminants (Rakotonimaro et al., 2018).

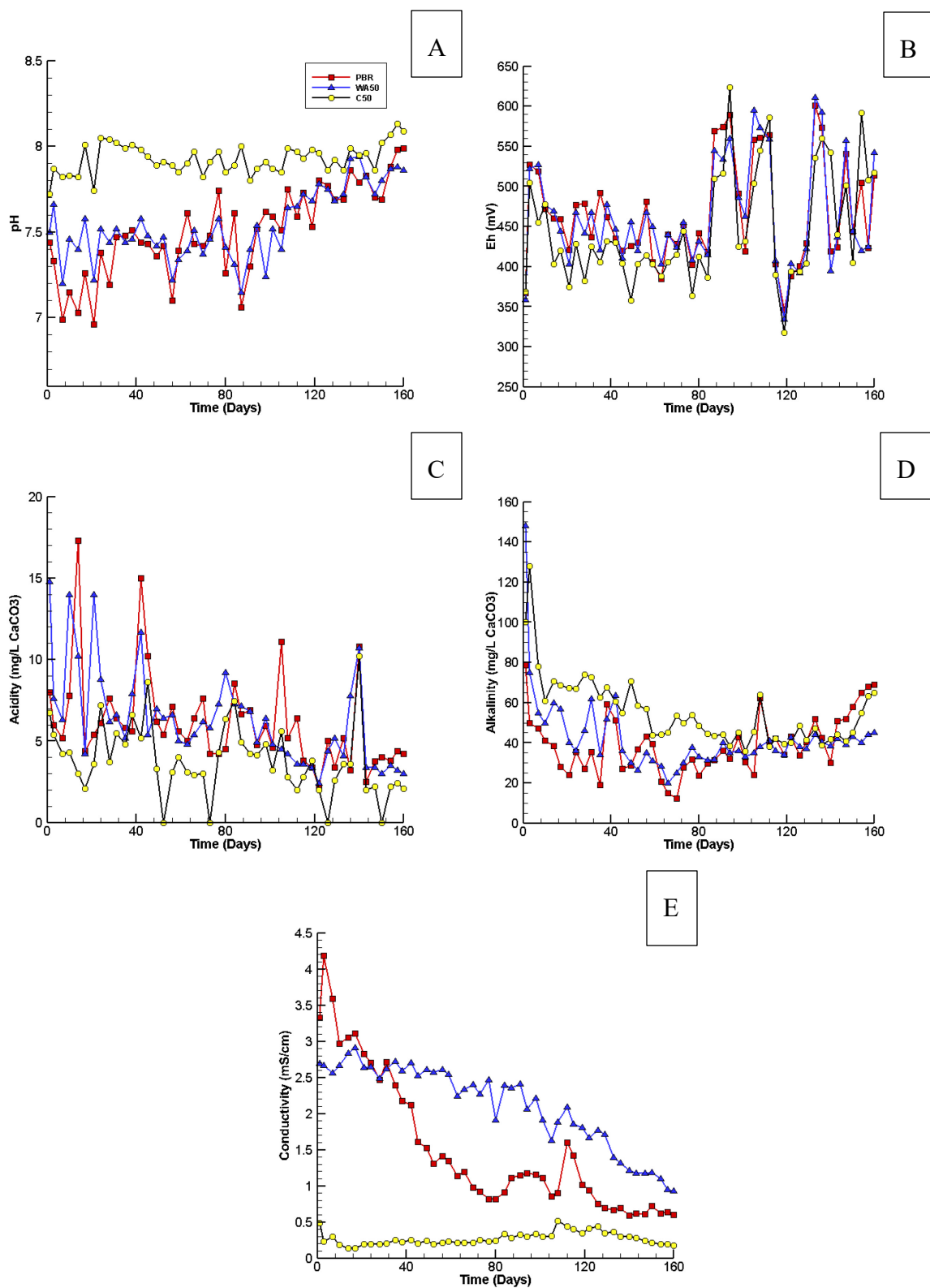


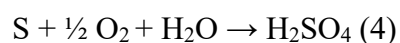
Figure 5.5 Evolution of pH (A), Eh (B), acidity (C), alkalinity (D) and conductivity (E) from leachates of WA50, PBR and C50 in weathering cells

Iron

Despite its high content, Fe was leached sporadically from C50 and PBR residues, which were below the regulations D019 and SWQC^{1,2}. However, Fe leaching from WA50 was slightly high (> SWQC^{1,2}) but did not exceed the D019 threshold limit. Overall, leaching of Fe could be explained by the dissolution of Fe (III) oxy-hydroxides, which are often poorly crystallized (Theng and Yuan, 2008). In addition, the low Fe concentration could probably be explained by its low solubility at near neutral pH 6.8–8.2 (Acero et al., 2006). The release of Fe could be controlled by sorption phenomena since Fe could be adsorbed onto organic matter and wood ash particles (Genty et al., 2012b; 2017).

Sulfates

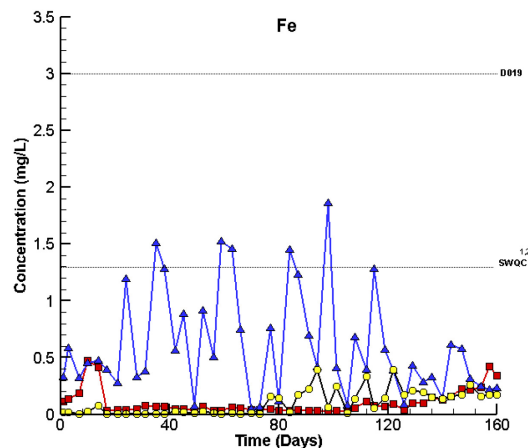
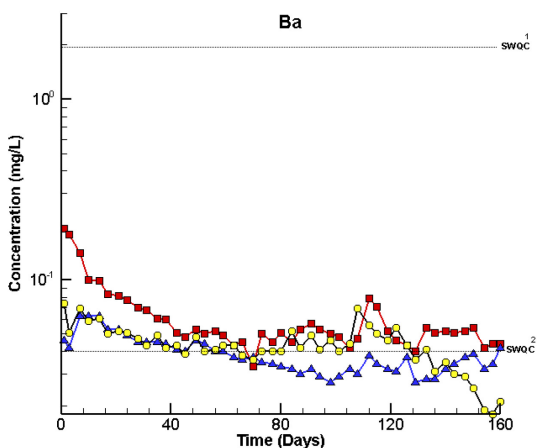
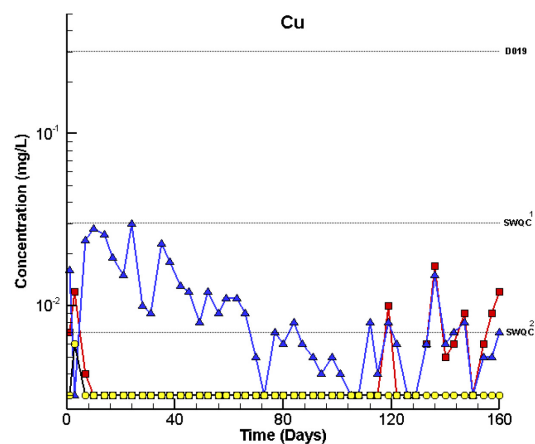
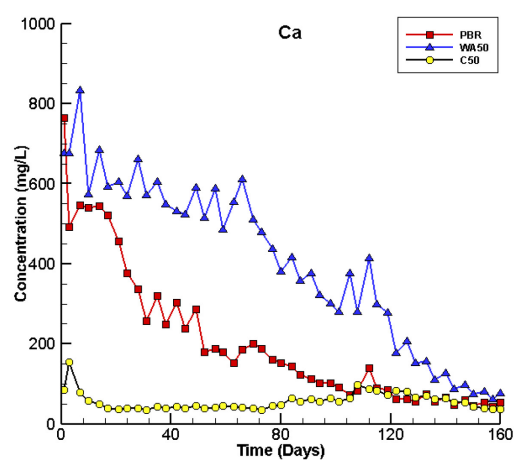
Except for C50, sulfate concentrations (Figure 5.6) were high in the first 10 days but tended to decrease progressively during the test. The sulfate concentration from WA50 and PBR decreased rapidly during the first week of the test and tended to decrease gradually during the test. Nevertheless, low concentrations of sulfates were leached from C50 compared to other residues (PBR and WA50). This is probably due to low content of TS (0.05–0.07%) in C50 compared to WA50 (0.9–1.4%) and PBR (0.9–1.7%), respectively. The release of sulfates from PTS residues could probably be explained by the oxidation of native sulfur (present in residues) under atmospheric O₂ according the equation (4) (Habashi and Bauer, 1966; Hill, 1995):

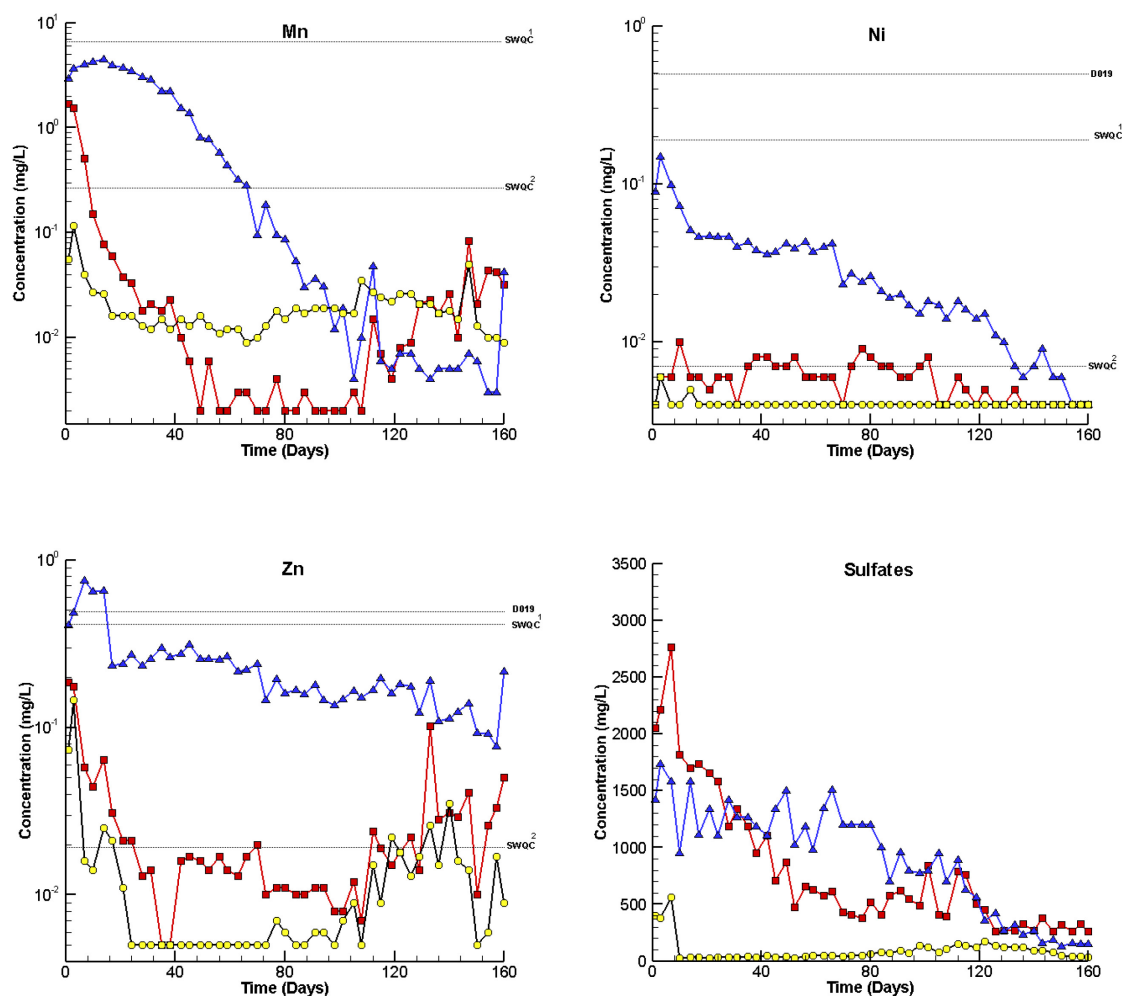


Moreover, despite the near neutral and alkaline pH, sulfate concentrations were relatively high in the WC leachates from WA50 and PBR. This result highlights the important role of sorption phenomena in retaining sulfates on the surface of the wood ash and Fe-oxy-hydroxides minerals (Genty et al., 2012b; Rakotonimaro et al., 2016). Therefore, sulfates were easily exchangeable and subsequently found in leachates. Additionally, sulfate adsorption decreases as the pH increases above zero point charge (PZC) of Fe-oxy-hydroxides and Al(OH)₃ (Tabatabai, 1987). Since pH of leachates (6.8–8.2) were above pH_{PZC} of Fe₃O₄ (6.5) (Marsden and House, 2006) and FeOOH (6.7) (Woodburn, 2000), desorption of sulfates could thus occur under these conditions. Notwithstanding its low solubility, gypsum (CaSO₄·2H₂O), which was found in all residues, could also release sulfates even at circumneutral pH (Shukla et al., 2008).

Calcium and manganese

The leaching behavior of Ca showed the same trends as sulfates. Indeed, the concentration of Ca was high in leachates from WA50 and PBR at the beginning of the test but decreased progressively during the experiment. However, for leachates from C50, Ca concentrations were relatively low (< 200 mg/L), and then increased slightly between 60 and 120 days. In addition, high Mn concentrations were leached from WA50 and PBR (>SWQC²) compared to C50 (Figure 5.6). This significant Mn leaching could probably be due to the high solubility of Mn (II) in circumneutral pH (Lindsay et al., 2015).





D019 corresponds to Quebec's provincial regulation criteria, SWQC¹ and SWQC² correspond to SWQC at water hardness of 400 mg/L CaCO₃ and 10 mg/L CaCO₃, respectively.

Figure 5.6 Evolution of chemical elements (Ca, Ba, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn and sulfates) in leachates from the weathering cells on WA50, PBR and C50

Barium, copper, nickel and zinc

Significant Ba concentrations were released from all the PTS residues (>SWQC²) and tended to decrease throughout the test (Figure 5.6). Furthermore, high release of Cu (>SWQC²) were observed from WA50 and PBR, and its concentration tended to decrease continuously until depletion. However, almost no Cu was detected from C50 residues (Figure 5.6). Notably, Cu and Ba are considered impurities, and their release probably originated from the substrate (wood ash

and wood chips) since AMD does not contain Ba and Cu. Despite the low Ni contents (5 mg/kg) in all PTS residues, their concentrations in the leachates from WA50 and PBR were non-negligible ($>SWQC^2$) compared to C50 and tended to decrease during the test (Figure 5.6). During the first days of the kinetic test, Ni concentration in leachates from WA50 and PBR exceeded the $SWQC^2$ but did not exceed the D019 and $SWQC^1$ threshold limits. Leaching of Ni could be controlled by Fe-oxy-hydroxides because of their high sorption capacity (Plante et al., 2010). Overall, Fe-oxy-hydroxides may control the mobility of the Ni by adsorption, precipitation or substitution of Fe in their crystalline structure (Heikkinen and Räsänen, 2008). Since poorly crystallized Fe (III)-oxy-hydroxides (secondary minerals) are easily dissolved by water, their dissolution could probably entail the leaching of Ni. Moreover, the Ni could also be desorbed from wood ash (Calugaru et al., 2017). Concerning Zn, its concentration was higher from WA50 and PBR than C50 and tended to decrease slightly during the test. Indeed, Zn concentration in the leachates from WA50 exceeded regulatory limits ($> D019, SWQC^1$ and $SWQC^2$; Figure 5.6), which may be due to the dissolution of ZnO at circumneutral pH (Mudunkotuwa et al., 2012). At the same time, Zn concentrations from PBR and C50 residues were lower compared to WA50 but they exceeded $SWQC^2$.

5.4.5 Comparison between static and kinetic behavior of contaminants and classification of residues

Overall, results of the kinetic testing confirmed the leachable character of Cu, Mn and Zn from WA50, which reinforces their hazardous behavior with additional leaching of other contaminants such as Fe, Ni, Ba and sulfates. In addition, the kinetic tests invalidate the acidogenic classification of WA50 residues. Despite the classification of PBR residues as “low risk,” these residues showed significant leaching of Mn, Ni, Ba and Zn that exceeded limit thresholds during kinetic tests. Thus, for PBR residues, a contaminated neutral drainage (CND) could occur. Other related concerns on the increase of metals mobility would be the dissolution mediated by microorganisms under natural weathering, which can change both the speciation and rates of contaminant release. In addition, the threshold limit ($SWQC$ vs D019) is an important parameter to be taken into account while classifying the residues because it could largely influence the hazardousness of a given waste. Moreover, some metals (e.g. Cu from C50) were not mobilized during kinetic tests, whereas, compared to results of TCLP, they were higher than the limit threshold. These results show the

important role of the leaching medium (acetic acid in TCLP vs water in WCs) because acetic acid could complex metal (i.e. Cu) and therefore increase its mobility.

5.5 Conclusion

The main objective of this study was to assess the leaching potential of contaminants from solid residues (WA50, PBR and C50) collected at the end-life of a laboratory multi-step passive treatment for Fe-AMD. For all residues, results showed that Fe was in the form hematite, goethite and magnetite. Results of TCLP showed that none of the three studied residues should be considered high risk. According to the static leaching test, WA50 was considered leachable for Cu, Mn and Zn, whereas PBR and C50 were considered “low risk.” However, the long-term prediction of the geochemical behavior showed that all residues leachate significant concentrations of Ba and Zn compared to threshold limits. This leads to important discrepancies in the classification of PBR and C50 residues. In addition, long-term behaviour showed that Ni and Fe were leachable in particular from WA50 residues. In comparison with the standard limit thresholds, a contaminated neutral drainage with high concentrations of Ba, Cu, Mn, Zn, Fe, Ni and sulfates from WA50 and PBR could occur. The overall findings suggest that all the PTS residues should not be in disposed under atmospheric conditions in order to prevent contaminants release. Hence, surface or landfills storage must be avoided. Because of the high potential of metal release, pre-treatment approaches (thermal, biological, physical, chemical and stabilisation/solidification) could be an option before landfill disposal of these residues.

Acknowledgements

This study was funded by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), Canada Research Chairs Program, Fonds de Recherche du Québec - Nature et Technologies (FRQNT, Québec’s Research Funds – Nature and Technologies) and the industrial partners of RIME UQAT-Polytechnique Montréal: Agnico Eagle, Canadian Malartic Mine, Iamgold, Raglan Mine-Glencore, Newmont Goldcorp and Rio Tinto.

References

- Acero, P., Ayora, C., Torrento, C., Nieto, J.M., 2006. The behavior of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 4130–4139.
- Beaulieu, M., 2019. Intervention guide - Soil protection and remediation of contaminated land. Quebec, Ministry of the Environment and the Fight against Climate Change (in French), 280 p. <http://www.environnement.gouv.qc.ca/sol/terrains/guide-intervention/guide-intervention-protection-rehab.pdf> (last access July 18, 2019)
- Benzaazoua, M., Bussière, B., Dagenais, A.M., Archambault, M., 2004. Kinetic tests comparison and interpretation for prediction of the Joutel tailings acid generation potential. *Environ. Geol.* 46, 1086–1101.
- Biesinger, M.C., Lau, L.W.M., Gerson, A.R., Smart, R.S.C., 2010. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Appl. Surf. Sci.* 257, 887–898.
- Bouzahzah, H., Benzaazoua, M., Bussiere, B., Plante, B., 2014. Prediction of acid mine drainage: Importance of mineralogy and the test protocols for static and kinetic tests. *Mine Water. Environ.* 33(1), 54–65.
- Calugaru, I.L., Neculita, C.M., Genty, T., Bussière, B., Potvin, R., 2017. Removal of Ni and Zn in contaminated neutral drainage by raw and modified wood ash. *J. Environ. Sci. Health A* 52, 117–126.
- Caraballo, M.A., Serna, A., Macías, F., Pérez-López, R., Ruiz-Cánovas, C., Richter, P., Becerra-Herrera, M., 2018. Uncertainty in the measurement of toxic metals mobility in mining/mineral wastes by standardized BCR®SEP. *J. Hazard. Mater.* 360, 587–593.
- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ), 2012. Protocole de lixiviation pour les espèces inorganiques, MA. 100 - Lix.com. 1.1. <http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA100Lixcom11.pdf> (last access July 18, 2019).

- CEAEQ, 2013. Détermination du carbone et du soufre : méthode par combustion et dosage par spectrophotométrie infrarouge, MA. 310 – CS 1.0, Rév. 3, Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs du Québec, 2013, 8 p. <http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA310CS10.pdf> (last access July 18, 2019).
- CEAEQ, 2014. Détermination du pouvoir neutralisant, du potentiel de génération d'acide et du potentiel acidogène d'un solide. Méthode MA. 110 - ACISOL 1.0, Rév. 4. <http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA110Acisol10.pdf> (last access July 18, 2019).
- Cordier, F., Ollivier, E., 1995. X-ray photoelectron spectroscopy study of aluminium surfaces prepared by anodizing processes. *Surf. Interface Anal.* 23(9), 601–608.
- Couvidat, J., Chatain, V., Bouzahzah, H., Benzaazoua, M., 2018. Characterization of how contaminants arise in a dredged marine sediment and analysis of the effect of natural weathering. *Sci. Total Environ.* 624, 323–332.
- Cravotta, C.A., Ward, S.J., 2008. Downflow limestone beds for treatment of net-acidic, oxic, iron-laden drainage from a flooded anthracite mine, Pennsylvania, USA: 1. Field evaluation. *Mine Water Environ.* 27(2), 67–85.
- Demers, I., Bussière, B., Aachib, M., Aubertin, M., 2011. Repeatability evaluation of instrumented column tests in cover efficiency evaluation for the prevention of acid mine drainage. *Water Air Soil Pollut.* 219(1–4), 113–128.
- Genty, T., Neculita, C.M., Bussière, B., Zagury, G.J., 2012a. Environmental behaviour of sulphate-reducing passive bioreactor mixture. In: *Proc. of the 9th International Conference on Acid Rock Drainage*, Ottawa, ON, Canada, May, 20–26.
- Genty, T., Bussière, B., Benzaazoua, M., Zagury, G.J., 2012b. Capacity of wood ash filters to remove iron from acid mine drainage: assessment of retention mechanism. *Mine Water Environ.* 31, 273–286.
- Genty, T., Bussière, B., Benzaazoua, M., Neculita, C.M., Zagury, G.J., 2017. Iron removal in highly contaminated acid mine drainage using passive biochemical reactors. *Water Sci. Technol.* 76, 833–1843.
- Habashi, F., Bauer, E.L., 1966. Aqueous oxidation of elemental sulfur. *Ing. Eng. Chem. Fund.* 5(4), 469–471.

- Hedin, R. S., Nairn, R. W., Watzlaf, G. R., 1991. A preliminary review of the use of anoxic limestone drains in the passive treatment of acid mine drainage. In: Proc. Of the 12th West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium, Ramada Inn, West Virginia, April, 3–4.
- Heikkinen, P.M., Räisänen, M.L., 2008. Mineralogical and geochemical alteration of Hitura sulphide mine tailings with emphasis on nickel mobility and retention. *J. Geochem. Explor.* 97(1), 1–20.
- Hill, C., 1995. Sulfur redox reactions: Hydrocarbons, native sulfur, Mississippi Valley-type deposits, and sulfuric acid karst in the Delaware Basin, New Mexico and Texas. *Environ. Geol.* 25(1), 16–23.
- Hooper, K., Iskander, M., Sivia, G., Hussein, F., Hsu, J., DeGuzman, M., Odion, Z., Ilejay, Z., Sy, F., Petreas, M., Barton, S., 1998. Toxicity characteristic leaching procedure fails to extract oxoanion-forming elements that are extracted by municipal solid waste leachates. *Environ. Sci. Technol.* 32(23), 3825–3830.
- Jong, T., Parry, D., 2005. Evaluation of the stability of arsenic immobilized by microbial sulfate reduction using TCLP extractions and long-term leaching techniques. *Chemosphere* 60, 254–265.
- Jouini, M., Rakotonimaro, T.V., Neculita, C.M., Genty, T., Benzaazoua, M., 2019. Stability of metal-rich residues from laboratory multi-step treatment system for ferriferous acid mine drainage. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26, 35588–35601.
- Kousi, P., Remoundaki, E., Hatzikioseyan, A., Korkovelou, V., Tsezos, M., 2018. Fractionation and leachability of Fe, Zn, Cu and Ni in the sludge from a sulphate-reducing bioreactor treating metal-bearing wastewater. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25(36), 35883–35894.
- Lindsay, M.B.J., Moncur, M.C, Bain, J.G., Jambor, J.L., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., 2015. Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings. *App. Geochem.* 57, 157–177.
- Liu, F., Qiao, X., Zhou, L., Zhang, J., 2018. Migration and fate of acid mine drainage pollutants in calcareous soil. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 15(8), 1759–1773.

- Macías, F., Caraballo, M.A., Rötting, T.S., Pérez-López, R., Nieto, J.M., Ayora, C., 2012a. From highly polluted Zn-rich acid mine drainage to nonmetallic waters: Implementation of multi-step alkaline treatment system to remediate metal pollution. *Sci. Total. Environ.* 433, 323–330.
- Macías, F., Caraballo, M.A., Nieto, J.M., 2012b. Environmental assessment and management of metal-rich wastes generated in acid mine drainage passive remediation systems. *J. Hazard. Mater.* 229–230, 107–114.
- Marsden, J. O., House, C. I., 2006. *Surface chemical methods, 2nd edition. The chemistry of gold extraction.* Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Littleton, Colorado.
- Martínez, N.M., Basallote, M.D., Meyer, A., Cánovas, C.R., Macías, F., Schneider, P., 2019. Life cycle assessment of a passive remediation system for acid mine drainage: Towards more sustainable mining activity. *J. Clean. Prod.* 211, 1100–1111.
- Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs (MDDEP), 2012. Directive 019 sur l'industrie minière. Direction des politiques de l'eau, Service des eaux industrielles. Envirodoq: ENV/2005/0120. Dépôt Légal - Bibliothèque et Archives nationales du Québec, QC, Canada, 105 p.
- Mudunkotuwa, I.A., Rupasinghe, T., Wu, C.M., Grassian, V.H., 2012. Dissolution of ZnO nanoparticles at circumneutral pH: A study of size effects in the presence and absence of citric acid. *Langmuir* 28(1), 396–403.
- Neculita, C.M., Zagury, G.J., Bussière, B., 2008. Effectiveness of sulfate-reducing passive bioreactors for treating highly contaminated acid mine drainage: II. Metal removal mechanisms and potential mobility. *Appl. Geochem.* 23, 3545–3560.
- Plante, B., Benzaazoua, M., Bussière, B., Biesinger, M.C., Pratt, A.R., 2010. Study of Ni sorption onto Tio mine waste rock surfaces. *Appl. Geochem.* 25(12), 1830–1844.
- Rakotonimaro, T.V., Neculita, C.M., Bussière, B., Zagury, G.J., 2016. Effectiveness of various dispersed alkaline substrates for the pre-treatment of ferriferous acid mine. *App. Geochem.* 73, 13–23.
- Rakotonimaro, T.V., Neculita, C.M., Bussière, B., Genty, T., Zagury, G.J., 2018. Performance assessment of laboratory and field-scale multi-step passive treatment of iron-rich acid mine drainage for design improvement. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25(18), 17575–17589.

- Shieh, C.S., 2001. Criteria of selecting toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) and synthetic precipitation leaching procedure (SPLP) tests to characterize special wastes. Florida Center for Solid and Hazardous Waste Management, final report, 43p. https://www.hinkleycenter.org/images/stories/publications/shieh_01-2.PDF (last access July 18, 2019).
- Shukla, J., Mohandas, V. P., Kumar, A., 2008. Effect of pH on the Solubility of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in aqueous NaCl solutions and physicochemical solution properties at 35 °C. *J. Chem. Eng. Data* 53(12), 2797–2800.
- Simonton, S., Dimsha, M., Thomson, B., Barton, L.L., Cathey, G., 2000. Long-term stability of metals immobilized by microbial reduction. In: Proc. of the 2000 Conference on Hazardous Waste Research: Environmental Challenges and Solutions to Resource Development, Production and Use, Southeast Denver, CO, May, 23–25.
- Smart, R.S.C., Skinner, W.M., Gerson, A.R., 1999. XPS of sulphide mineral surfaces: metal-deficient, polysulphides, defects and elemental sulphur. *Surf. Interface Anal.* 28,101– 105.
- Stipp, S.L., Hochella, M.F., 1991. Structure and bonding environments at the calcite surface as observed with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and low energy electron diffraction (LEED). *Geochim. Cosmochim. Ac.* 5(6), 1723–1736.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1996. Aquatic chemistry, chemical equilibria and rates in natural waters, 3rd edn. Wiley, New York, USA, 1022 p.
- Tabatabai, M.A., 1987. Physicochemical Fate of Sulfate in Soils. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 37(1), 34–38.
- Theng, B.K.G., Yuan, G.D., 2008. Nanoparticles in the soil environment. *Elements* 4, 395–399.
- US Environmental Protection Agency (USEPA), 1992. Method 1311: toxicity characteristic leaching procedure, SW-846: Test methods for evaluating solid waste - Physical/Chemical Methods. Washington, D.C. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/1311.pdf> (last access July 18, 2019).

- USEPA, 1994. Method 1312, synthetic precipitation leaching procedure, SW-846: Test Methods for Evaluating Solid Wastes – Physical/Chemical Methods, Washington, D.C. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/1312.pdf> (last access July 18, 2019).
- USEPA, 2012a. Method 1313: Liquid-solid partitioning as a function of extract pH using a parallel batch extraction procedure. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/1313.pdf> (last access July 09, 2019).
- USEPA, 2012b. Method 1316: Liquid-solid partitioning as a function of liquid-to-solid ratio in solid materials using a parallel batch procedure. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/1316.pdf> (last access July 18, 2019).
- Woodburn, E., 2000. Appendix 2. Essential guides to method development in flotation, Editor(s): Ian D. Wilson, Encyclopedia of Separation Science, Academic Press, 4608–4614.
- Wu, H., Zhu, Y., Bian, S., Ko, J.H., Li, S.F.Y., Xu, Q., 2018. H₂S adsorption by municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash with heavy metals immobilization. Chemosphere 195, 40–47.

CHAPITRE 6 ARTICLE 3 - FREEZING/THAWING EFFECTS ON GEOCHEMICAL BEHAVIOR OF RESIDUES FROM ACID MINE DRAINAGE PASSIVE TREATMENT SYSTEMS³

Ce chapitre a été publié dans la revue *Journal of Water Process Engineering* en Février 2020.

6.1 Abstract

Passive systems are promising for the treatment of acid mine drainage (AMD) but generate metal-rich solids or residues. In subarctic climate, freezing/thawing (F/T) cycles may influence the chemical stability of waste, including residues from AMD passive treatment. The objective of this study was to assess and better understand the effect of F/T cycles on contaminants (metal and sulfates) leaching from AMD post-treatment residues. To do so, samples of residues WA50 (50 % wood ash and 50 % wood chips), PBR (30 % inorganic materials and 70 % organic substrate) and C50 (50 % calcite and 50 % wood chips) were collected from a laboratory tri-unit passive treatment system for iron-rich AMD (Fe-AMD) operated for over 1-year. To better understand the effect of freezing upon contaminant leaching, kinetic tests in weathering cells under wetting/drying (W/D) and F/T cycles were performed. Results showed that F/T cycles are likely to enhance the potential of metal leaching from post-treatment residues. The Fe leaching was 1.6-(for WA50), 3.2-(for C50) and 5.2-(for PBR) times higher under F/T cycles relative to the W/D cycles. Similarly, Zn leaching was 2.4-(for WA50), 4.9-(for PBR) and 5-(for C50) times higher under F/T cycles compared to the W/D cycles. Finally, Mn leaching was 2.4-(for WA50) and 5.2-(for PBR) times higher under F/T cycles relative to the W/D cycles but no difference in Mn concentration was observed for C50 residues. These findings suggest that during snow melt or early spring significant metal concentrations could be released while disposing AMD passive treatment residues.

³ Jouini, M., Neculita, C.M., Genty, T., Benzaazoua, M., 2019. Freezing/thawing effects on geochemical behavior of residues from acid mine drainage passive treatment systems. *Journal of Water Process Engineering*, 33, 101087 (<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101087>).

Keywords: Mine waste, passive treatment systems, kinetic test, Freezing/thaw.

6.2 Introduction

Acid mine drainage (AMD), characterized by low pH and high concentrations of metals, sulfates and total dissolved solids, is one of the major problems facing the mining industry. The AMD is mainly generated from solid waste (e.g. tailings and waste rocks) weathering once stored at the surface disposal area (e.g. piles and impoundment). During the life cycle of the mine, the mining industry has the obligation and the responsibility to treat the AMD generated during the exploitation of ores. At the end-life of the mine, restoration is mandatory to prevent the formation and the treatment of AMD, when necessary. In abandoned mine sites, passive treatment systems are preferred to treat metal-rich AMD (Martínez et al., 2019). The treatment principle is based on naturally-occurring chemical/ biochemical processes. Passive treatment include biochemical reactors (PBRs), oxic and anoxic limestone drains, dispersed alkaline substrates (DAS), etc. Despite their efficiency for AMD treatment, passive systems generate metal-rich residues (Al, Cu, Zn, Fe, As, Se, Cr, and Ni) with inconsistent stability depending on the water quality to be treated and the process used (Jong and Parry, 2004; Macías et al., 2012; Kousi et al., 2018). In most cases, the potential mobility of contaminants from passive treatment residues remain difficult to predict and a case-by-case study and management remain compulsory.

In subarctic regions, several factors such as freezing/thawing (F/T) cycles and the evolution of permafrost can largely affect the release of contaminants from disposed waste. Indeed, it has been reported that leaching of contaminants (especially Fe) from mine waste tailings under F/T cycles was higher compared to wetting/drying (W/D) cycles (Ethier et al., 2012). Likewise, F/T cycles enhanced the leaching of pesticides from frozen soils (Holten et al., 2018) and surface water (Riise et al., 2004) and, as a result, high release of pesticides was expected during snow melt. It was also reported that, after F/T cycles, the leaching of pollutants (e.g. Pb and Zn) from stabilisation/solidification-treated soils was largely increased (Wei et al., 2015). In addition, F/T cycles increased colloidal materials and metal leaching from soils (Mohanty et al., 2014). However, biosolids that underwent F/T cycles did not show any enhancement of metal leaching relative to W/D alterations (Wang and Flury, 2019).

To the authors' best knowledge, although stability of metal-rich residues was often studied under temperate condition (Genty et al., 2012; Jouini et al., 2019a; 2019b), their stability under freezing conditions is barely assessed.

The present work is a continuation of an earlier study, which evaluated the leaching potential of contaminants from a laboratory passive multi-step treatment for Fe-rich AMD (Jouini et al., 2019a; 2019b). The overall findings showed that passive treatment residues had high neutralizing capacity, while metals and sulfates were in the form of oxyhydroxides, oxy-hydroxy-sulfates, carbonates, sulfates and native sulfur. In addition, the disposal in neutral to slightly basic pH was recommended to prevent metal release, while long-term behavior assessment showed that any contact with rain water must be avoided. However, the effect of F/T on the contaminant geochemistry from passive treatment systems is still little known.

Therefore, it is necessary to assess the stability of these residues under F/T conditions. In this context, the objective of this study is to assess the impact of F/T cycles on the geochemical behavior of contaminants from AMD passive treatment residues.

6.3 Materials and methods

6.3.1 Sampling

Three residues WA50, PBR and C50 were collected from a laboratory tri-step passive system used for the treatment of Fe-AMD for over 1 year (Figure 6.1). Details on the characterization of the initial substrates, prior to the treatment, the laboratory experimental design, the AMD composition and the treatment efficiency have been reported previously (Rakotonimaro et al., 2018; Jouini et al., 2019a). Specifically, the tri-step treatment system was composed of: 1) Fe-pretreatment unit: WA50 (50% wood ash and 50% wood chips); 2) sulfate treatment unit: PBR (10% sand, 40% wood chips, 20% chicken manure, 10% compost and 20% calcite) and 3) a polishing unit: C50 (50% calcite and 50% wood chips). During the AMD treatment, Fe and sulfate removal exceeded 99% and 46–74%, respectively, while the pH increased to ~8.1 (Rakotonimaro et al., 2018). After dismantling, samples were collected from the following units: WA50-A (simplified as WA50 for the rest of the paper), PBR and C50 (Figure 6.1). The residues WA50, PBR, and C50 were sampled from three layers (i.e. top, middle and bottom) of each unit or column reactor. Prior to their analysis, all layers from each sample were well homogenized to get a better representativity. Details on

physicochemical and mineralogical characterization of components of WA50, PBR and C50 are presented and discussed elsewhere (Jouini et al., 2019a; 2019b).

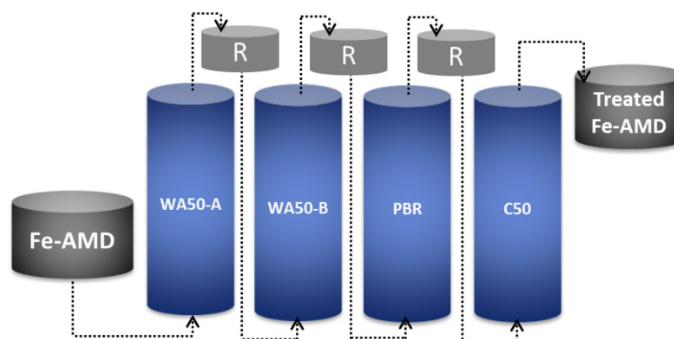


Figure 6.1 AMD multi-step passive treatment system (R: recovery)

6.3.2 Kinetic tests

The geochemical behavior of residue samples was evaluated in weathering cell (WC) kinetic test (Bouzahzah et al., 2014). The WC was considered appropriate in this study since it is easy to set up and the design is suitable for carrying out tests with temperature variation ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) in the freezer.

Six WCs were set up as follows (Figure 6.2): three WCs underwent W/D cycles and three WCs operated under F/T cycles. An equivalent of 90 g (dry mass) of each solid (WA50, PBR and C50) were placed on a $0.45\text{ }\mu\text{m}$ glass-fiber filter in a Büchner funnel (Figure 6.2). Each sample was flushed twice per week (Monday and Thursday) with 75 mL of leaching solution (deionized water with $\text{pH} = 5.6 \pm 0.3$ simulating the pH of rainwater). After the first flush (Monday), WCs operated under W/D cycles were dried for two days in the open air whereas those operated under F/T cycles were placed in the freezer ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$). After the second flush (Thursday), all WCs were dried for three days in the open air ($+22\text{ }^{\circ}\text{C}$). During each flushing, the leaching solution was contacted with the residues for about 4 ± 0.5 h. Then, leachates were collected in Büchner flasks using a vacuum pump. The kinetic test in WCs was conducted for 150 days until stability of the geochemical behavior.

Leachates from each WC were analyzed for pH, Eh, electrical conductivity (EC), acidity, alkalinity and metal (Fe, Ca, Mn, Ni and Zn) and sulfate concentrations. The pH was measured with an

electrode Orion GD9156BNWP coupled with a VWR SympHony SB90M5 multimeter. The Eh [corrected to standard hydrogen electrode (SHE)] was measured using an Orbisint CPS12-OPA2GSA Pt/Ag/AgCl electrode related to a Benchtop Meter Symphony B30PCI. The EC was measured using a portable Oakton Acorn CON 6. Acidity and alkalinity were measured by titration using a Metrohm Binkmann 716 DMS Trinitro. Prior to their analysis, leachates were filtered (0.45 μ m). Metal concentrations were analyzed by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) using a Perkin Elmer OPTIMA 3100 RL on an acidified (2% HNO₃) samples. Sulfate concentrations were determined using the spectrophotometry method with a HACH DR/890 colorimeter (Method 8051).

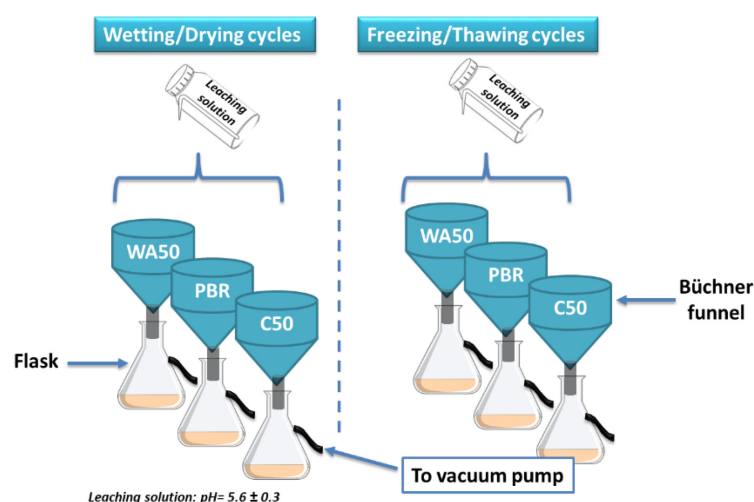


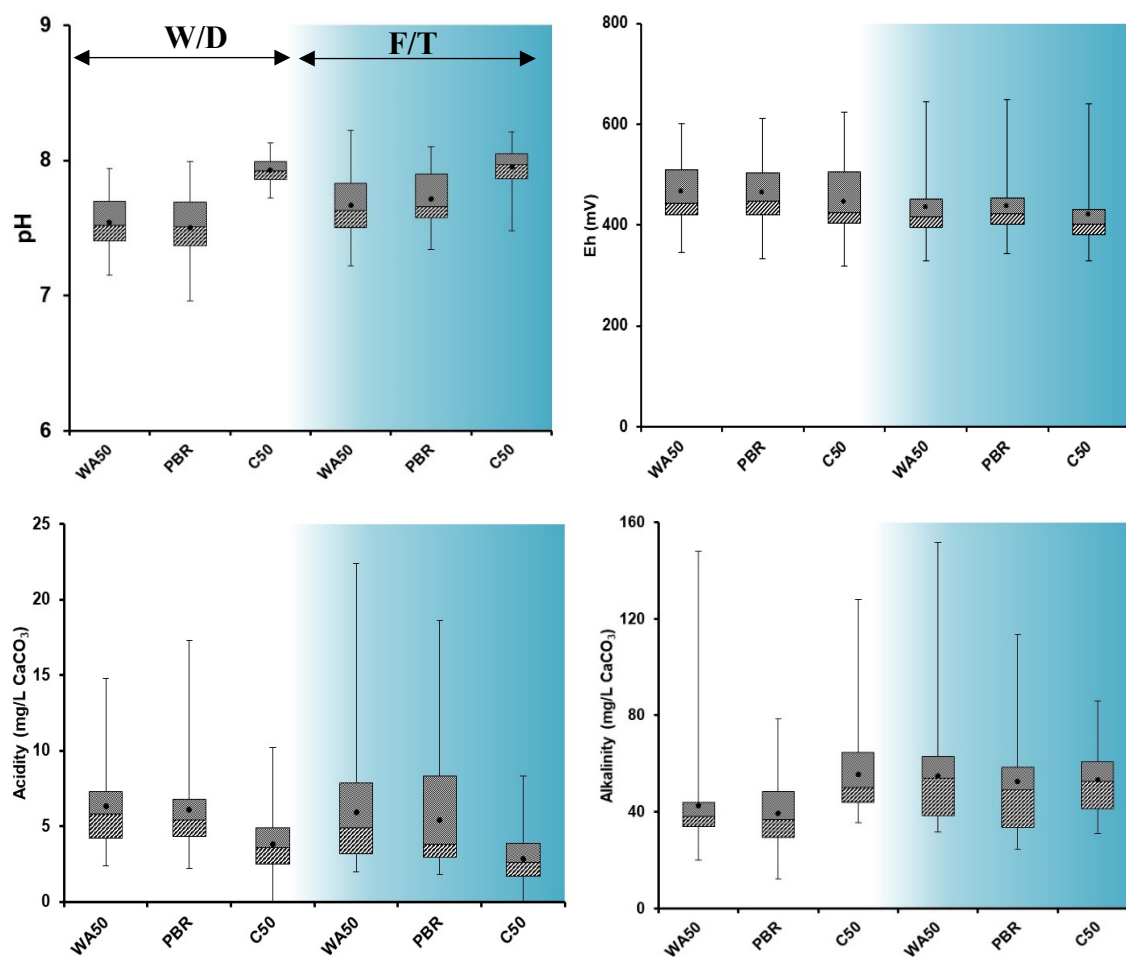
Figure 6.2 Kinetic test in weathering cells

6.4 Results and discussion

6.4.1 Electrochemical analysis and release of metal and sulfate

The pH of the collected leachates from all WCs were stable and varied slightly between neutral to basic values (7.1–8.2) but slightly higher under F/T cycles (Figure 6.3). This was consistent with the alkalinity where higher values (third quartiles for all residues were high than 50 mg/L CaCO₃) were found during F/T cycles. However, Eh values (509 mV vs 452 mV, 504 mV vs 454 mV and 504 mV vs 430 mV for WA50, PBR and C50, respectively) were lower in leachates during F/T cycles. Conductivity was slightly lower in leachates during F/T cycles compared to W/D cycles.

Higher volumes of water recovered under F/T cycles (75 % for WA50, 78 % for PBR and 80 % for C50, respectively) compared to W/D cycles (30 % for WA50, 36 % for PBR and 75 % for C50, respectively) could probably explained these results (Figure 6.1). Overall, same findings were previously reported where mine tailing residues showed that almost no variation was observed for pH under F/T cycles, while Eh measurements were lower and conductivities were decreased compared to W/D cycles (Ethier et al., 2012). Moreover, no differences were observed for acidity regardless the test conditions. Indeed, samples C50 generated almost no acidity (mean values < 5 mg/L CaCO₃) compared to PBR and C50 residues where low acidity (mean values <10 mg CaCO₃/L) was observed.



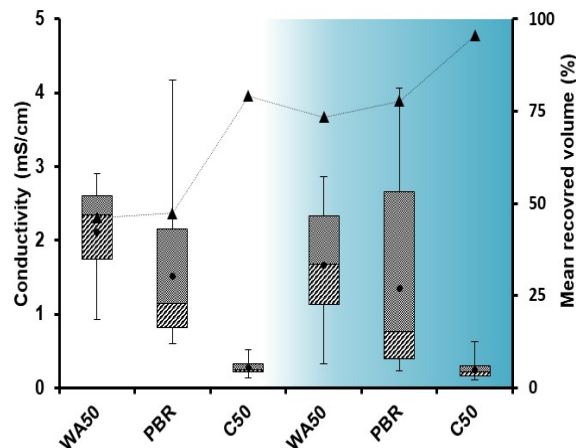


Figure 6.3 Physicochemical characteristics (pH, Eh, acidity, alkalinity and conductivity) of leachates collected from WA50, PBR and C50 residues in weathering cells under W/D (white background) and F/T (blue background) cycles (box and whisker plots: minimum, 25 % percentile, mean, 75 % percentile, maximum).

Metal (Fe, Ca, Mn, Ni and Zn) and sulfate concentrations in leachates from WA50, PBR and C50 residues showed variable tendencies between W/D and F/T cycles (Figure 6.). Indeed, mean values showed that higher Fe concentrations were leached from all residues under F/T cycles compared to W/D cycles. Consistent tendency was observed for Zn and sulfates from WA50 residues where higher concentrations were found under F/T cycles. For Mn and Ni, they were highly leached from WA50 under F/T cycles compared to W/D cycles whereas their concentrations were relatively low (near detection limit) from PBR and C50 residues, respectively. Similar findings were previously reported where mine tailing showed higher leaching of Fe, Mn, Ni and Zn under F/T as an indication of the increasing of the material reactivity (Ethier et al., 2012). Nevertheless, almost no difference in Zn and sulfates concentrations were found in leachates from PBR and C50 residues regardless the type of the cycle, but they still slightly higher under W/D cycles. The higher volume of water recovered under F/T cycles (Figure 6.3) could probably explain these results. For Ca, higher concentrations were found in leachates from WA50 and PBR residues under F/T cycles but no noticeable variation was observed in leachates from C50 residues. The higher solubility of the CO₂ at low temperature (< 0°C), which increases the dissolution of carbonates and entails an enhancement on Ca leaching, explains these findings (MEND, 2013).

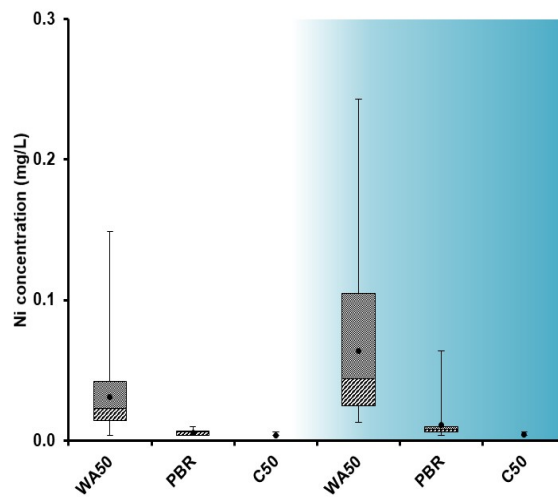
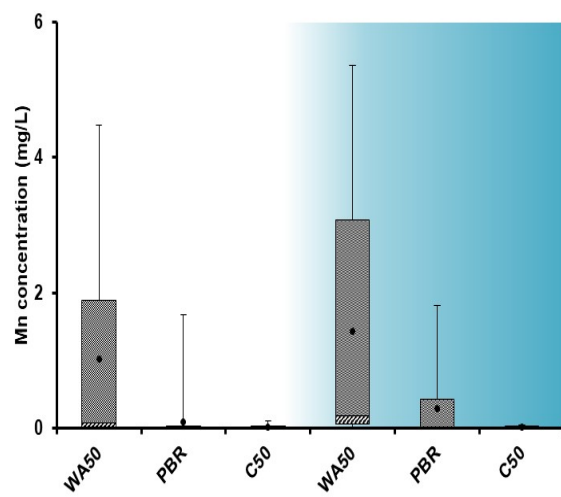
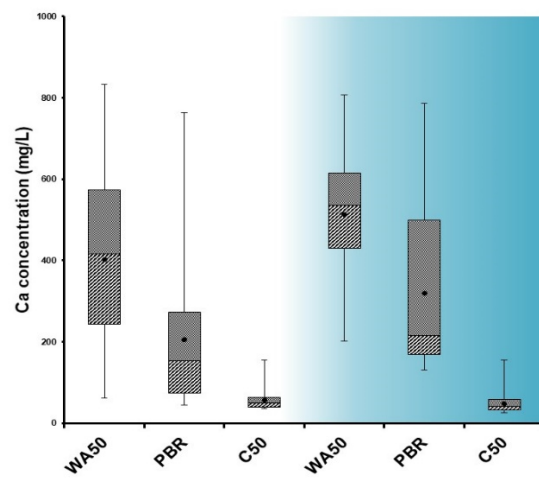
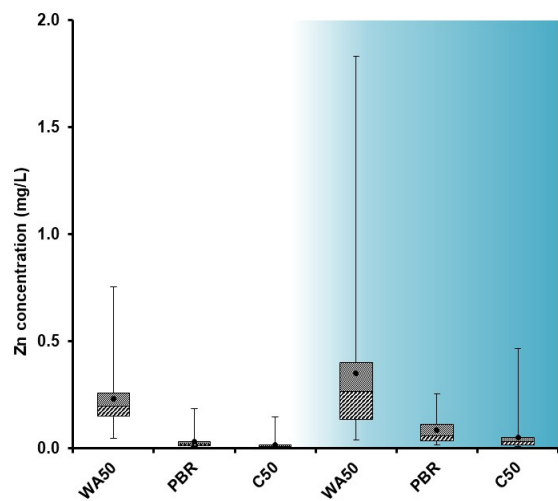
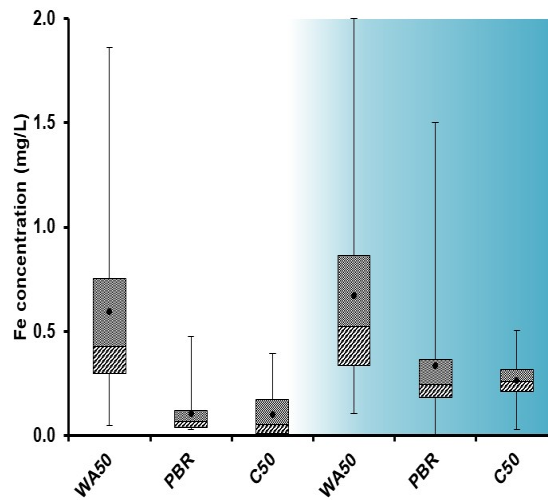
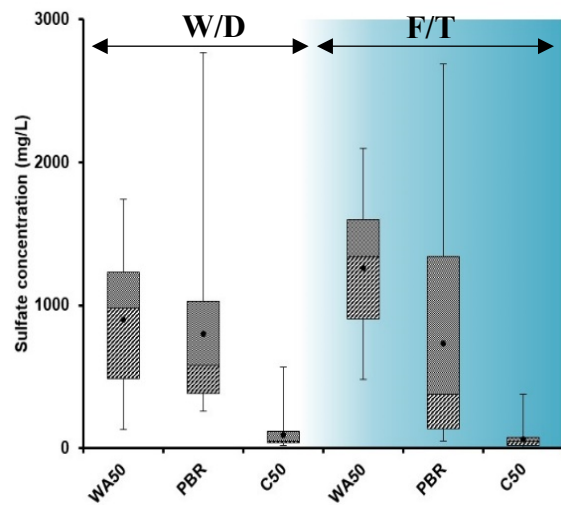


Figure 6. Leaching behavior of metals (Fe, Zn, Ca, Mn and Ni) and sulfates from WA50, PBR and C50 residues in weathering cells under W/D (white background) and F/T (blue background) cycles (Box and whisker plots: minimum, 25 % percentile, mean, 75 % percentile, maximum).

6.4.2 Effect of freezing/ thawing on contaminants leaching

To compare the chemical release of contaminants from residues under different conditions (i.e. W/D and F/T cycles), the cumulative concentrations, i.e. mass-normalized releases (mg/kg), for Ca, Fe, Mn, Ni, Zn and sulfates were calculated (Figure 6.4).

The Fe cumulative concentrations were 1.6-(for WA50), 3.2-(for C50) and 5.2-(for PBR) times higher under F/T cycles relative to the W/D cycles, respectively. Same findings were previously reported where Fe leaching was enhanced under F/T cycles of mine residues as indication of an increase in the solubility of Fe-oxy-hydroxide minerals (Ethier et al., 2012). Likewise, Zn showed consistent behavior where cumulative concentrations were 2.4-(for WA50), 4.9-(for PBR) and 5-(for C50) times higher under F/T cycles compared to the W/D cycles, respectively. Several hypotheses may explain the differences in Fe and Zn leaching under W/D and F/T cycles. Indeed, during the freezing, dissolved solids are released from the ice front and concentrated in the remaining unfrozen water. Consequently, an accumulation of dissolved metals is expected in this layer (Szpaczyński et al., 2017). The increase of salinity, induced by the concentration of dissolved solids in the ice front, could probably account for the increase in the solubility of Fe and Zn precipitates (Ben Ali et al., 2019). Then, during the thawing, the dissolved metals would probably be leached out. Moreover, Mn cumulative concentrations were 2.4-(for WA50) and 5.2-(for PBR) times higher under F/T cycles in comparison to the W/D cycles, respectively but no difference was observed for Mn leaching from C50. The variation of physical and hydrogeological properties (e.g. particle cohesion, aggregate size, pore size etc.) of WA50 and PBR residues could partially account for these results. Depending on the particles size, the F/T cycle enhances the release of colloidal matter which could increase metal leaching (Kim and Choi, 2018). In addition, repeated F/T cycles fractured samples and potentially created preferential flow paths within, increasing alteration process and entailing an enhancement in metal mobilization (Mohanty et al., 2014). However, except Ni leaching from C50 residues, almost no difference in cumulative charges was found from WA50 and PBR residues regardless of the type of cycle but they slightly increased during F/T cycles. Consistent findings were also previously reported where Ni presented inconsistent

leachability toward F/T cycles (Ethier et al., 2012). Overall, Ni retention mechanism (i.e. sorption or precipitation) may explain these results since it is largely influenced by temperature variation which control Ni solubility (Scheckel and Sparks, 2001). Similarly, sulfate concentrations were 1.2 times higher for PBR residues under F/T cycles whereas no differences were found on cumulative sulfates from C50 and WA50 residues compared to W/D cycles. The presence of sulfate-reducing bacteria, already identified in PBR residues (Rakotonimaro et al., 2018), could explain this enhancement. Indeed, it was previously reported that F/T cycles at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ caused cell rupture of microorganisms followed by cell death and therefore subsequent increase of contaminants leaching was noted (Wang et al., 2017).

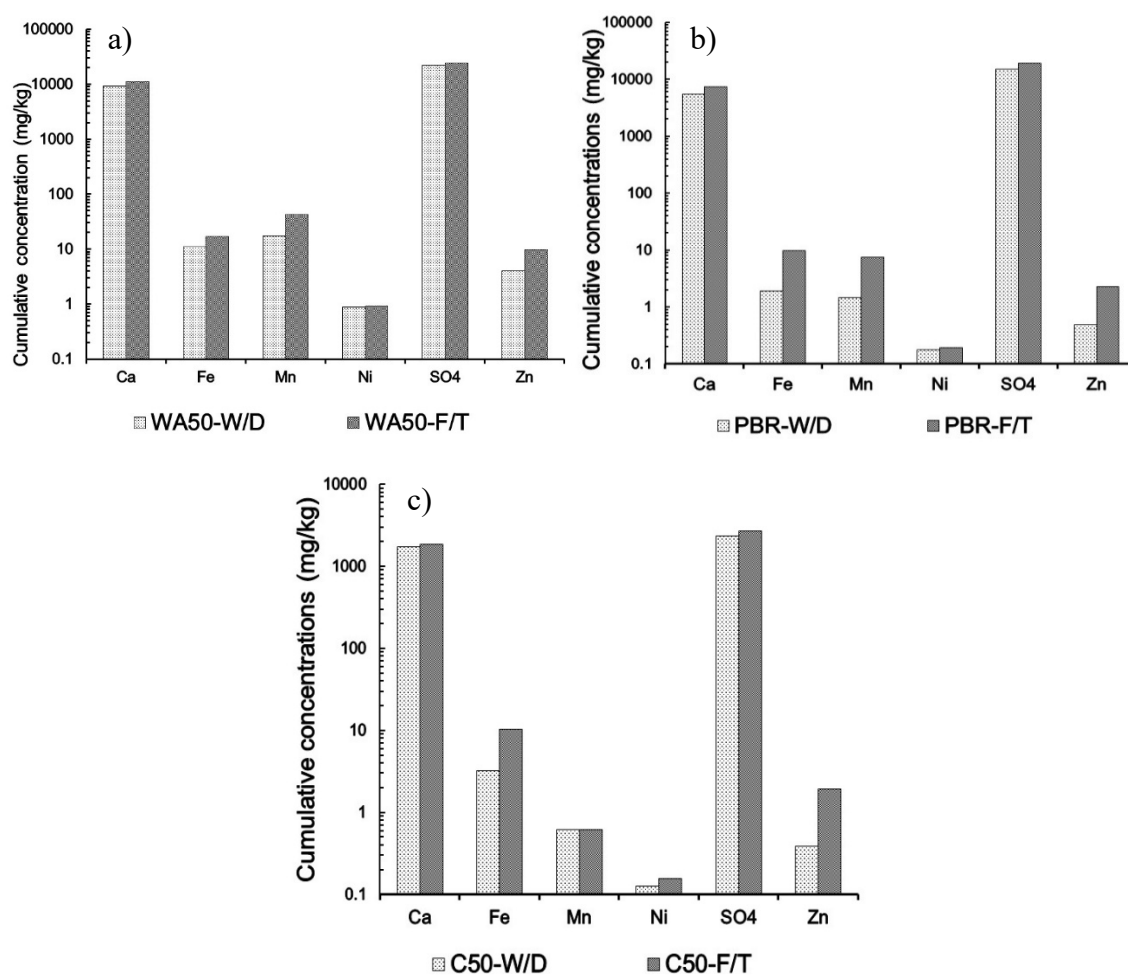


Figure 6.4 Cumulative release of metals (Ca, Fe, Mn, Ni and Zn) and sulfates from (a) WA50, (b) PBR and (c) C50 residues under W/D and F/T cycles.

To summarize, F/T cycles involve several factors (e.g. freezing temperature, resistance of the material towards physical disintegration, dissolution of minerals and colloid matters, presence of microorganism) that can largely control the geochemical behavior of contaminants and could, therefore, affect their mobility.

6.5 Conclusion

The effect of F/T cycles on metal and sulfate leaching from passive treatment residues was evaluated over a 150-days period. Results showed that F/T cycles increased metal leaching relative to W/D cycles. These findings suggest that after the frost (i.e. during spring and onward), significant concentration of metals released from meltwater could be expected. Consequently, after disposal, freezing and rainfall phenomena could induce additional metal leaching from AMD passive treatment residues. Further studies should be undertaken for a better understanding of the F/T effects on the leaching of contaminants by: (1) desorption mechanism under low temperature, (2) solubility of minerals at low temperature ($<0\text{ }^{\circ}\text{C}$), and (3) porosity evolution with potential oxygen diffusion and alteration process favoring.

Acknowledgements

This study was funded by the NSERC (Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada), Canada Research Chairs Program, Fonds de Recherche du Québec - Nature et Technologies (FRQNT, Québec's Research Funds – Nature and Technologies) and the industrial partners of RIME UQAT-Polytechnique Montreal: Agnico Eagle, Canadian Malartic Mine, Iamgold, Raglan Mine-Glencore, Newmont Goldcorp and Rio Tinto.

References

- Ben Ali, H.E., Neculita, C.M., Molson, J.W., Maqsoud, A., Zagury, G.J., 2019. Performance of passive systems for mine drainage treatment at low temperature and high salinity: A review. *Miner. Eng.* 134, 325–344.
- Bouzahzah, H., Benzaazoua, M., Bussiere, B., Plante, B., 2014. Prediction of acid mine drainage: Importance of mineralogy and the test protocols for static and kinetic tests. *Mine Water Environ.* 33(1), 54–65.
- Ethier, M.-P., Bussière, B., Benzaazoua, M., Garneau, P., 2012. Effect of temperature on the weathering of various waste rock types from the Raglan Mine. In: Proc. of the 15th International Conference on Cold Regions Engineering, Quebec, Canada, August 19–22.
- Genty, T., Neculita, C.M., Bussière, B., Zagury, G.J., 2012. Environmental behaviour of sulphate-reducing passive bioreactor mixture. In: Proc. of the 9th International Conference on Acid Rock Drainage, Ottawa, ON, Canada, May, 20–26.
- Holten, R., Boe, F.N., Almvik, M., Katuwal, S., Stenrod, M., Larsbo, M., 2018. The effect of freezing and thawing on water flow and MCPA leaching in partially frozen soil. *J. Contam. Hydrol.* 219, 72–85.
- Jong, T., Parry, D., 2005. Evaluation of the stability of arsenic immobilized by microbial sulfate reduction using TCLP extractions and long-term leaching techniques. *Chemosphere* 60, 254–265.
- Jouini, M., Rakotonimaro, T.V., Neculita, C.M., Genty, T., Benzaazoua, M., 2019a. Stability of metal-rich residues from laboratory multi-step treatment system for ferriferous acid mine drainage. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26, 35588–35601.
- Jouini, M., Rakotonimaro, T.V., Neculita, C.M., Genty, T., Benzaazoua, M., 2019b. Prediction of the environmental behavior of residues from the passive treatment of acid mine drainage. *App. Geochem.*, 110, 104421.
- Kim, E.A., Choi, J.H., 2018. Changes in the mineral element compositions of soil colloidal matter caused by a controlled freeze-thaw event. *Geoderma* 318, 160–166.

- Kousi, P., Remoundaki, E., Hatzikioseyan, A., Korkovelou, V., Tsezos, M., 2018. Fractionation and leachability of Fe, Zn, Cu and Ni in the sludge from a sulphate-reducing bioreactor treating metal-bearing wastewater. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25(36), 35883–35894.
- Macías, F., Caraballo, M.A., Nieto, J.M., 2012. Environmental assessment and management of metal-rich wastes generated in acid mine drainage passive remediation systems. *J. Hazard. Mater.* 229–230, 107–114.
- Martínez, N.M., Basallote, M.D., Meyer, A., Cánovas, C.R., Macías, F., Schneider, P., 2019. Life cycle assessment of a passive remediation system for acid mine drainage: Towards more sustainable mining activity. *J. Clean. Prod.* 211, 1100–1111.
- Mine Environment Neutral Drainage (MEND), 2013. Update on cold temperature effects on geochemical weathering, Programme de Neutralisation des Eaux de Drainage dans l'Environnement Minier, Report 1.61.6. <http://mend-nedem.org/wp-content/uploads/2013/01/1.61.6.pdf> (accessed 20 October 2019).
- Mohanty, S.K., Saiers, J.E., Ryan, J.N., 2014. Colloid-facilitated mobilization of metals by freeze–thaw cycles. *Environ. Sci. Technol.* 48(2), 977–984.
- Rakotonimaro, T.V., Neculita, C.M., Bussière, B., Genty, T., Zagury, G.J., 2018. Performance assessment of laboratory and field-scale multi-step passive treatment of iron-rich acid mine drainage for design improvement. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25(18), 17575–17589.
- Riise, G., Lundekvam, H., Wu, Q.L., Haugen, L.E., Mulder, J., 2004. Loss of pesticides from agricultural fields in SE Norway – Runoff through surface and drainage water. *Environ. Geochem. Health*, 26, 269–276.
- Scheckel, K. G., Sparks, D.L., 2001. Temperature effects on nickel sorption kinetics at the mineral-water interface. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65(3), 719–728.
- Szpaczyński, J.A., White, J.A, Côté, C.L., 2017. Separation of contaminants in the freeze/thaw process. *Chem. Process Eng.* 3(2), 249–264.
- Wang, J., Fu, R., Xu, Z., 2017. Stabilization of heavy metals in municipal sewage sludge by freeze–thaw treatment with a blend of diatomite, FeSO₄, and Ca(OH)₂. *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 67, 847–853.

- Wang, Z., Flury, M., 2019. Effects of freezing-thawing and wetting-drying on heavy metal leaching from biosolids. *Water Environ. Res.* 91(6), 465–474.
- Wei, M.L., Du, Y.J., Reddy, K.R., Wu, H.L., 2015. Effects of freeze-thaw on characteristics of new KMP binder stabilized Zn- and Pb-contaminated soils. *Environ. Sci. Pollut. R.* 22(24), 19473–19484.

CHAPITRE 7 ARTICLE 4 - ENVIRONMENTAL ASSESSMENT OF RESIDUES FROM MULTI-STEP PASSIVE TREATMENT OF FE-AMD: FIELD CASE STUDY OF THE LORRAINE MINE SITE, QC, CANADA⁴

Ce chapitre est présenté sous forme d'un article de conférence scientifique qui a été publié dans les comptes-rendus de la conférence *Tailings and Mine Waste 2019*.

7.1 Abstract

Passive systems are often used for acid mine drainage (AMD) treatment in closed and abandoned mine sites. Depending on AMD loading and the technology used, passive treatment systems generate metal-rich residues with inconsistent stability. To ensure their proper management, these residues must be handled carefully to reduce the risk of further contamination. Therefore, an assessment of the potential leaching mobility of contaminants (e.g. metals and sulfates) is deemed necessary. With this aim, six post-treatment solid residues were collected from of a field operating iron-rich AMD (Fe-AMD) treatment system implemented on the reclaimed Lorraine mine site, QC, Canada. Solid samples were collected from the inlet and outlet (In and Out) of three-unit treatment system (PBR1, WA and PBR2). Three water samples (P1, P2 and P3) were also collected from piezometers installed in the outlet of each treatment unit. Geochemical equilibrium modelling was performed using the physicochemical quality of the water samples to evaluate the occurrence of metal precipitates. Physicochemical characterization and pH-dependant leaching (pH_{stat}) test were carried out to assess the potential mobility of contaminants from solid residues. The pH_{stat} was also performed to determine the buffering capacity of the solids, to provide a better understanding of leaching behaviour of contaminants under different environmental conditions and to orientate the management of these residues. Results of elemental analysis showed that all residues had high metal content. The geochemical modelling suggested that Fe, metal with highest concentration to be treated, was in the form of oxides, hydroxides, oxyhydroxides, hydroxysulfates and sulfides.

⁴ Jouini, M., Neculita, C.M., Genty, T., Benzaazoua, M., 2019. Environmental assessment of residues from multi-step passive treatment of Fe-AMD: Field case study of the Lorraine mine site, Qc, Canada. In: Proc. Of *Tailings and Mine Waste, Vancouver, BC, 17-20 November*.

High residual neutralizing potential was found in WA residues. Results of pH_{stat} test indicated that all residues were considered as leachable towards regulation limits of metal release once contacted with acidic medium (water and/or soil) or co-disposed with alkaline wastes. Thus, contact with rainwater must be avoided to prevent metal mobility and dispersion. Landfill disposal at pH 7–8 could be a storage option for these residues.

7.2 Introduction

Acid mine drainage (AMD), generated by mine waste (e.g. sterile rocks, tailings and treatment process sludge), is characterized by low pH and high concentration of metal(loid)s and sulfates. Because of its high toxicity potential, AMD is considered a serious environmental concern. In abandoned mine sites, passive treatment systems (PTSs) (chemical/biochemical) are usually used to treat AMD impacted-waters, particularly as a multi-step systems (Skousen et al. 2017). They consist of either one unit, for low and average contamination, or multi-step units for high contamination treatment, including iron-rich AMD (Fe-AMD). Depending on the quality of the AMD to be treated and the technology employed, PTSs generate in the course of time metal-rich residues with inconsistent stability and that have to be managed carefully after their renewing (Jouini et al. 2019). Indeed, it was reported that metal-rich (As, Cr and Se) residues from a passive biochemical reactor (PBR) were classified as non-hazardous waste (Simonton et al. 2000). However, Fe-rich residues from PBR are considered as potentially mobilizable and could be stored under water, at near neutral pH to limit their reactivity (Genty et al. 2012a). In the same time, metal-rich (Fe, Zn, Ni and Cu) residues from PBR were characterised as hazardous and inappropriate for landfilling without pre-treatment (Kousi et al. 2018). Additionally, metal-rich (Fe, Al and Zn) residues from dispersed alkaline substrate (DAS) systems should not be disposed in landfill and have to be stored in dry environment to prevent the eventual metal release (Macías et al. 2012). Finally, for Fe-rich residues from a multi-step system using both PBR and DAS, it was found that contact with acidic medium and alkaline waste is not allowed (Jouini et al. 2019). Therefore, a case-by-case study and a proper management of these metal-rich residues are deemed necessary to control and prevent the possible metals release.

Taking into account these concerns, the present study investigated the potential mobility of contaminants from residues generated during Fe-AMD passive treatment installed in the reclaimed Lorraine mine site composed of two PBR units and one wood ash (WA) filter (Rakotonimaro et al. 2018). To this end, physicochemical characterization, geochemical equilibrium calculation and pH-dependent leaching test (pH_{stat}), proposed by the US environmental regulations, have been investigated. Geochemical equilibrium modelling is commonly used to better understand the geochemical behavior of tailings. In this study, thermodynamic geochemical equilibrium was used to determine the secondary mineral phases that were likely to precipitate during the treatment. In addition, the pH_{stat} was used to assess the potential release of contaminants under different pH to simulate various conditions of possible co-disposal of residues with waste (e.g. alkaline waste, mine waste, treatment sludge, incineration residues, sediments, cement and concretes waste, etc.). In the same time, this test provides an estimation of the environmental availability of contaminants while comparing their concentrations to the threshold limits.

7.3 Materials and methods

7.3.1 Field study site

The tri-step field-pilot PTS was installed in 2011 on the reclaimed Lorraine mine site, located near the village of Latulipe in the region of Témiscamingue, Québec, Canada (Figure 7.1a).

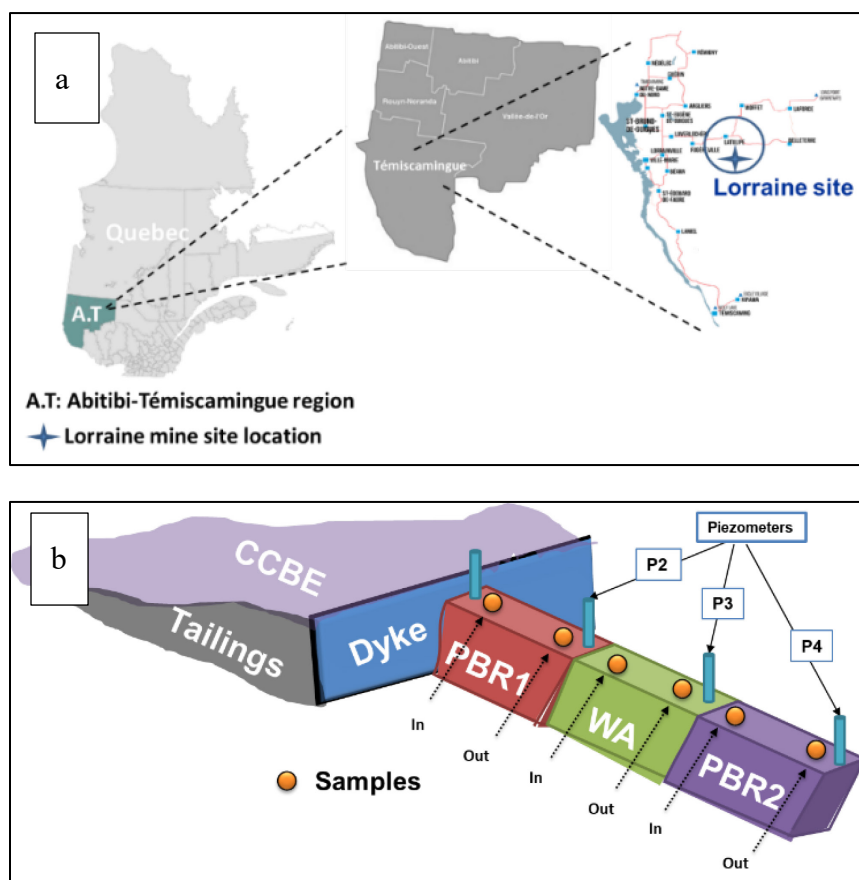


Figure 7.1 a) Location of the Lorraine mine site, b) Model of the tri-step treatment system

The mine operated (1964-1968) for Cu, Ni, Au and Ag extraction. About 600 000 t of acid generating tailings produced were left without any reclamation for approximately 30 years in a pond of 15.5 ha and generated Fe-AMD. In 1998, the site was reclaimed with a 1.1 m of a multi-layer cover with capillary barrier effects (CCBE) that prevented oxygen from reaching the tailings and thus limited the production of AMD (Bussière et al. 2004). The CCBE proved effective since the pore water quality has been significantly improved (pH<3, ~11,000 g/L of Fe, 8,100 g/L of sulfates vs pH~5.8 and 1,200 g/L of Fe, 3,636 g/L of sulfates before and after the installation of the CCBE, respectively) during the 19 years after restoration. Since Fe-rich interstitial pore water could take a few years before being completely discharged, a PTS consisted of a limestone drain and three anoxic dolomitic drains were installed in 1998 to treat the contaminated pore waters. In 2011, due to clogging problems, one of the dolomitic drains was replaced by a tri-unit treatment system composed of two PBRs separated by a WA filter (Figure 7.1a). Details concerning the

design of this treatment system can be found in Genty et al. (2016) and Rakotonimaro et al. (2018). Composition of the substrates is presented in Table 7.1. The first unit PBR1 was used to reduce the redox potential, to neutralize the acidity and to partially remove metals. The second unit WA was used for Fe treatment. Finally, the last unit PBR2 acted as a polishing unit to remove the residual metals.

Table 7.1 Composition of the substrates (PBR1, WA, PBR2) used in the tri-step treatment system

Components	Wood chips	Chicken manure	Leaf compost	Sand	Calcite	Wood ash
PBR1(% w/w)	18	10	12	10	50	-
WA(% w/w)	-	-	-	-	-	100
PBR2(% w/w)	36	17	24	21	2	-

7.3.2 Sampling

Post-treatment residues were collected after 6 years of Fe-AMD treatment. Precisely, six solid samples from the inlet (In) and the outlet (Out) of each unit (PBR1-In, PBR1-Out, WA-In, WA-Out, PBR2-In and PBR2-Out) were collected (Figure 7.1b). Three water samples (P2, P3 and P4) were also sampled from piezometers installed in the outlet of each treatment unit (Figure 7.1b). Prior to their analysis, all samples were preserved in sealed containers (for residues) and bottles (for water samples) at $T < 4^{\circ}\text{C}$ until analysis.

7.3.3 Physicochemical characterization of water samples and geochemical modelling

Based on ionic strengths and metal concentrations, the geochemical modelling was used to predict the secondary mineral phases that are likely to precipitate during Fe-AMD treatment. Prior to the geochemical equilibrium calculations, samples P1, P2 and P3 were characterized for pH, Eh redox potential, electrical conductivity (EC), acidity, alkalinity and total metal and sulfur concentrations. Elemental composition was analyzed on acidified (2% HNO_3) samples by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES; relative precision of 5%) using a Perkin Elmer OPTIMA 3100 RL. The model PHREEQC V3 was performed using the aforementioned physicochemical parameters of water samples (P1, P2 and P3) to evaluate the possible mechanism

of metal removal depending on ion activities and saturation indices of mineral phases. The WATEQ4F database was used during the PHREEQC geochemical modelling.

7.3.4 Physicochemical characterization of residues

The physicochemical characterization performed on solid samples consisted of determining: paste pH, elemental composition, total carbon (TC), inorganic carbon (IC), organic carbon (OC) total sulfur (TS), and acid volatile sulfide-simultaneously extracted metals (AVS-SEM). Paste pH was determined according to the method described in ASTM 1995 to provide a preliminary information about the acid generation or neutralization potential of residues. Chemical composition was analyzed on dried (60°C) and homogenized samples (150 µm) after their digestion (with HNO₃, Br₂, HCl, and HF). The digestate was analyzed by ICP-AES. The TC and TS were measured by combustion at 1360 °C in an induction furnace coupled to an infrared analyzer (ELTRA CS-2000). The IC was determined on calcined (375 °C) solids for 16 h in a muffle furnace (Nabertherm HTCT 01/16) and then combustion in an induction furnace. The OC was determined by the difference between TC and IC. For AVS-SEM, the AVS was converted into H₂S by hydrochloric acid at room temperature and trapped in an antioxidant buffer (2 M NaOH, 0.1 M ascorbic acid and 0.1 M EDTA; Brouwer & Murphy, 1994). The obtained solution was analyzed for sulfide concentration using spectrophotometry HACH DR/890 kit and for metals using ICP-AES.

7.3.5 Leaching test

The pH-dependant leaching (pH_{stat}) test was carried out to evaluate the acid neutralizing capacity (ANC) and the potential mobility of contaminants from solid samples. The test was performed according to the method 1313 (USEPA, 2012) and consisted of mixing the residues with water, diluted acid (HNO₃) or base (NaOH) to obtain leachate pH ranged from 2 to 13. The mixtures were then placed in rotated tumblers (S/L=1/10, speed of 28 ± 2 rpm, for 72 ± 2 hours at room temperature). Later, the pH was measured and the leachate was centrifuged and filtered (0.45 µm). Metal analysis was performed on acidified (2% HNO₃) leachates by ICP-AES. The dissolved organic carbon (DOC) was determined on acidified (1% HCl) leachates at 680°C using an infrared total organic C analyzer (SHIMAZU, Model TOCVcph). Results of metal concentrations were compared to: 1) threshold limits of Québec's provincial regulation called Directive 019 (D019), 2) Canadian discharge limits as specified in the Metal and Diamond Mining Effluent Regulation

(MDMER) and 3) the surface water quality criteria of Quebec province (SWQC) at a water hardness of 91.6 mg/L CaCO₃ (corresponds to the surface water hardness in Abitibi-Témiscamingue).

7.4 Results and discussion

7.4.1 Physicochemical characterization of water samples and geochemical modelling

Results showed that the evolution of pH during the 2-year monitoring period (2015–2017) varied slightly in P3 and P4 (Table 7.2). However, pH in P2 decreased moderately from 6.8 to 6.3 but still higher than the low discharge limit (pH=6) of the D019. Moreover, for all samples, Eh values were negative (-47 mV<) in 2015 whereas they largely increased to higher and positive values (324 – 344 mV) in 2017 as an indication of the evolution of pore water qualities from anoxic to oxic conditions may be because of the deterioration of the treatment system. On the contrary, EC significantly decreased between 2015 and 2017 for all water samples as an indication of the decrease of contaminant concentrations. Up to 63.4% and 57.5 % of acidity decreased in P2 and P4, respectively, whereas it remained similar in P3 (Table 7.2). Similar trends were observed for the alkalinity, since it largely decreased in P2 (88.0%) and P4 (51.7%) but no significant difference were found in P3 (~300 mg/L CaCO₃).

Table 7.2 Physical parameters (average) of pores water (P2, P3 and P4) between 2015 and 2017

Year	2015			2017		
	P2	P3	P4	P2	P3	P4
Piezometers						
pH	6.8	6.1	5.9	6.3	6.2	5.8
Eh (mV)	-181	-62	-47	334	324	344
Conductivity (mS/cm)	11.4	6.6	6.7	2.7	2.2	1.9
Acidity (mg/L CaCO ₃)	1065	1210	1502	390	1149	636
Alkalinity(mg/L CaCO ₃)	3800	306	373	455	339	180

Overall, saturation indices (SI; Figure 7.2) calculated with PHREEQC using water qualities in P2, P3 and P4 on 2015 and 2017 indicated the potential precipitation of metals (e.g. Fe and Al), following the dissolution of neutralising agents (i.e. calcite) in the substrates, in the form of oxides,

hydroxides, oxy-hydroxides, oxy-hydroxy-sulfates and sulfides. Findings are in agreement with other results previously reported in literature (Genty et al. 2012b). Likewise, between 2015 and 2017, SI of oxy-hydroxide minerals tended to increase whereas those for sulfides minerals tended to decrease which was in agreement with the Eh increase.

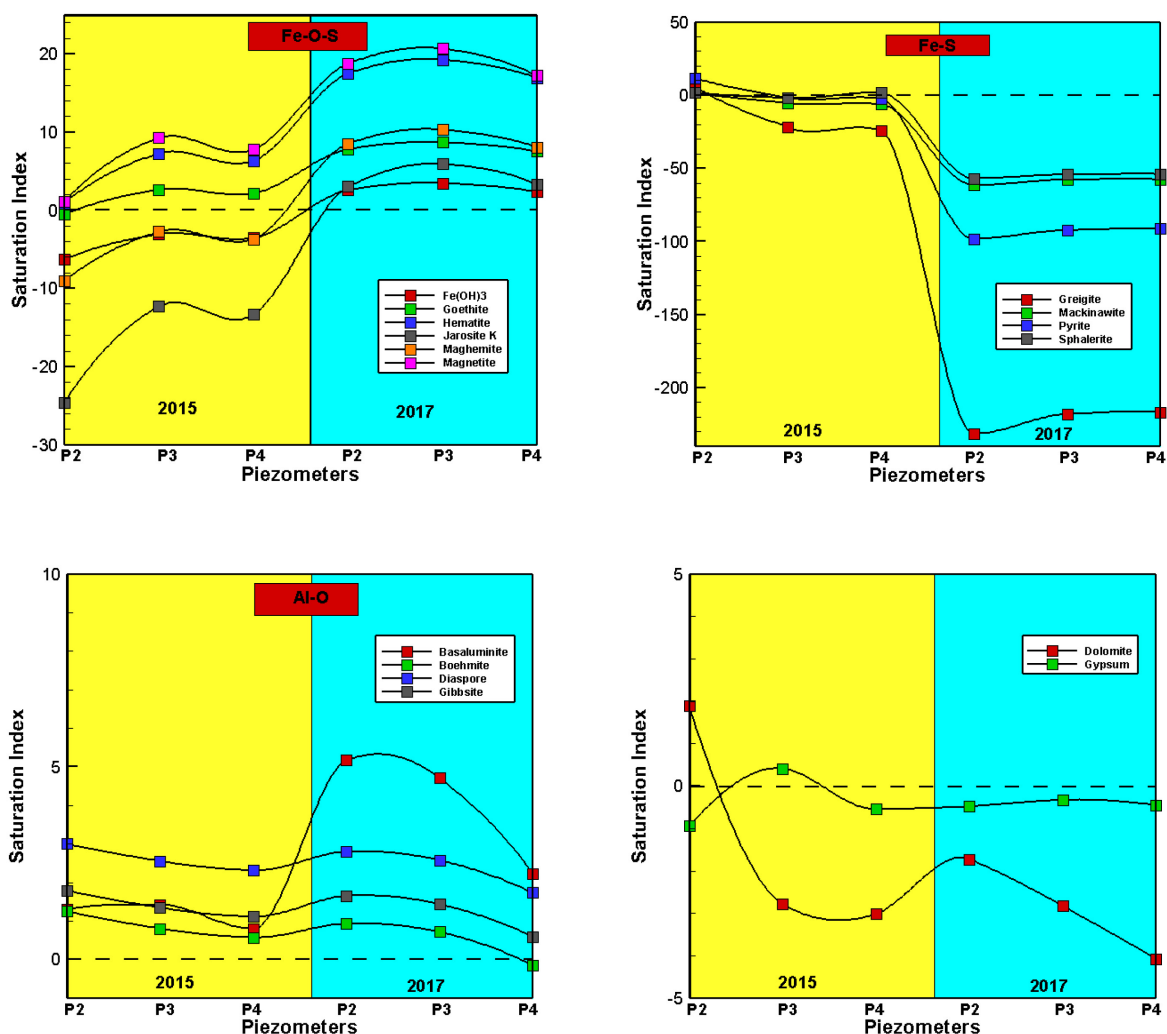


Figure 7.2 Evolution of saturation index in piezometers between 2015 and 2017

In 2015, Fe-oxy-hydroxide minerals such as magnetite (Fe_3O_4), hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) were oversaturated ($\text{SI} > 0$; Figure 7.2) in all the units. Moreover, Fe was also precipitated as greigite (Fe_3S_4), pyrite (FeS_2) and mackinawite [$\text{FeS}_{(1-x)}$] in PBR1 unit as an indication of parallel treatment of both Fe and S. Same findings were also reported previously where Fe was found in the form of biogenic Fe-sulfide minerals in reductive media (Kousi et al.

2018). Noteworthy, both greigite and mackinawite are the precursor of the formation of pyrite (Goldhaber, 2003). However, Fe-sulfides were unlikely to precipitate in WA unit. In the same time, sphalerite (ZnS) was oversaturated in PBR1 and PBR2 units. For Al, gibbsite [Al(OH)₃], diaspore (α -AlOOH), boehmite (γ -AlOOH) and basaluminite [Al₄(OH)₁₀(SO₄)·4H₂O] were likely to precipitate in all units. Notably, precipitation of these Al-bearing minerals had been also reported during AMD treatment (Macías et al. 2012). In addition, S was likely to precipitate in the form of gypsum (CaSO₄·2H₂O) in WA unit. Nonetheless, the SI of gypsum was very close to 0 indicating that its formation and dissolution rates are quasi-similar suggesting metastable phase. In addition, results showed that dolomite [(CaMg(CO₃)₂)] could also precipitate in PBR1 unit. The presence of dolomite has been reported previously since it could precipitate under high Mg⁺²/Ca⁺² ratio and high alkalinity, at low temperature (25°C), through sulfate reducing bacteria activity (Vasconcelos et al. 1995).

In 2017, in addition to magnetite, hematite and goethite, K-jarosite [(KFe₃(SO₄)₂(OH)₆], Fe(OH)₃ and maghemite (γ -Fe₂O₃), the Fe could precipitate in all units (Figure 7.2). Oxidation or weathering of magnetite under low-temperature may partially explain these results (McElhinny & McFadden, 2000). In addition, except bohemite in P4, the same aforementioned Al-bearing minerals were also likely to be found in all the units. In contrary, Fe-S precipitates were undersaturated (SI < 0) in all units. This could probably be explained by the significant increase of Eh that destabilizes the sulfide minerals.

7.4.2 Physicochemical characterization of post-treatment residues

Overall, results showed that paste pH were circumneutral for all residues (Table 7.3). Indeed, during the treatment, paste pH slightly decreased for PBR1 and PBR2 whereas it largely dropped in WA residues. High acidity load in P3 (1149 mg/L CaCO₃; Table 7.2) could probably explain these results. In addition, TC was high in WA and PBR2 comparing to PBR1 residues. Likewise, significant OC was found in WA residues. However, OC decreased in PBR1 (52.7%) and PBR2 (38.1%) residues, respectively, during the treatment. An advanced degradation of OC could explain these results. Moreover, WA had the highest IC content (~6.5 %) among PBR1 and PBR2 residues, respectively. These findings indicated an important residual neutralization capacity of WA residues relative to PBR1 and PBR2 residues. Likewise, the high decrease of IC in PBR1 residues was probably due to the high acidity load of the AMD that feed directly the PBR1 unit. On the contrary,

the TS content increase significantly in all the residues during treatment. A retention of sulfur in all units as predicted by the geochemical modeling (e.g. Fe-sulfides or gypsum) could probably explain these observations. In addition, AVS from PBR1 was up to 12-times and 5-times higher relative to WA and PBR2, respectively. High AVS in PBR1 residues suggests the presence of metastable or acid-volatile Fe-sulfides (i.e. mackinawite and greigite predicted by geochemical equilibrium) that are soluble in HCl (Li & Schoonmaker, 2003). However, AVS/SEM molar ratios were low (<1) in all residues as an indication of the presence of low sulfide-bearing minerals relative to the other forms of metal precipitation (e.g. oxy-hydroxides and carbonates). Therefore, all residues exhibit high potential mobility of metals.

Table 7.3 Physicochemical parameters and metal concentrations in the solids from the field tri-step treatment of AMD before and after treatment

	Initial (before treatment)			Final (post-treatment)		
	Physicochemical parameters					
	PBR1	WA	PBR2	PBR1	WA	PBR2
Paste pH	7.8	12.2	6.5	7.2–7.5	6.4–6.8	6.4–6.6
TC (%)	18.7	33.6	28.5	2.0–15.4	28.9–30.4	15.2–19.2
OC (%)	11.0	19.0	26.1	1.3–9.4	22.5–23.9	14.8–17.5
IC (%)	6.7	14.6	2.4	0.7–6.0	6.4–6.5	0.4–1.7
TS (%)	0.05	0.3	0.06	0.3–1.3	2.5–3.8	2.1–5.4
AVS ($\mu\text{mol/kg}$)	-	-	-	15.8–29.5	1.7–1.8	1.4–7.2
SEM ($\mu\text{mol/kg}$)	-	-	-	$3.8 \cdot 10^5$ – $9.1 \cdot 10^5$	$4.5 \cdot 10^5$ – $7.4 \cdot 10^5$	$4.7 \cdot 10^5$ – $5.3 \cdot 10^5$
AVS/SEM	-	-	-	<< 1	<< 1	<< 1
	Metals (g/kg)					
Al	10.1	22.9	11.1	15.5–58.8	13.3–24.0	24.5–39.8
Ca	220.0	123.0	15.9	30.0–194.6	26.2–72.3	15.8–56.2
Fe	7.8	14.7	6.6	25.3–29.6	65.0–87.9	40.0–100.3
Mn	0.2	2.3	0.2	0.3–0.4	0.7–1.0	0.2–0.5
Ni	<DL	0.02	<DL	<DL	0.02–0.2	<DL
Zn	0.07	1.2	0.04	<DL	0.2–0.3	0.06–0.2

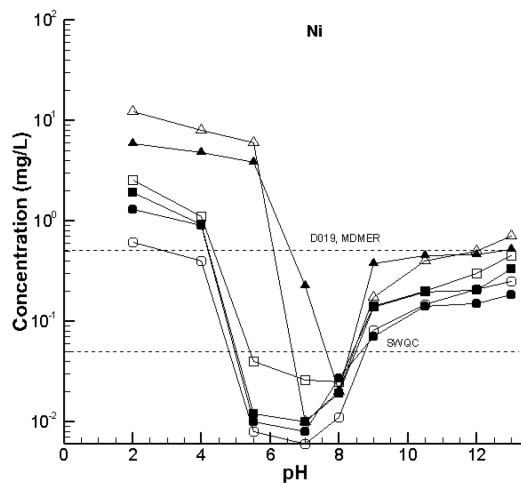
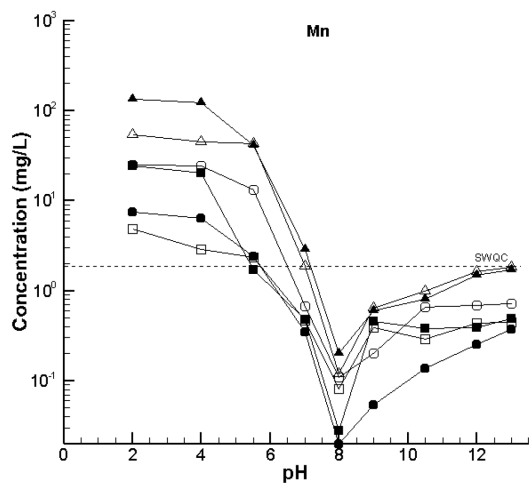
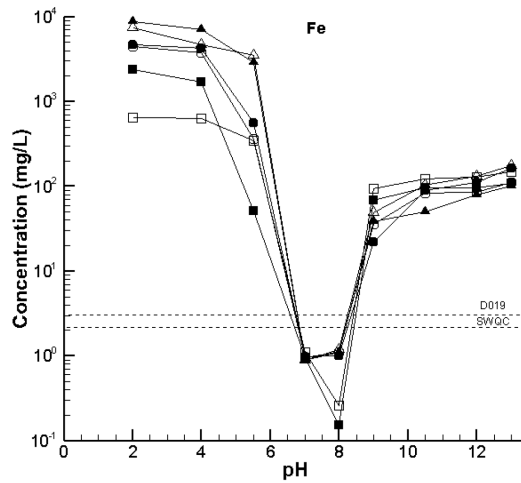
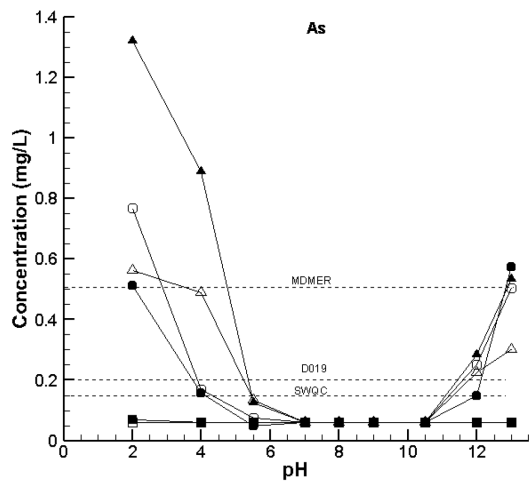
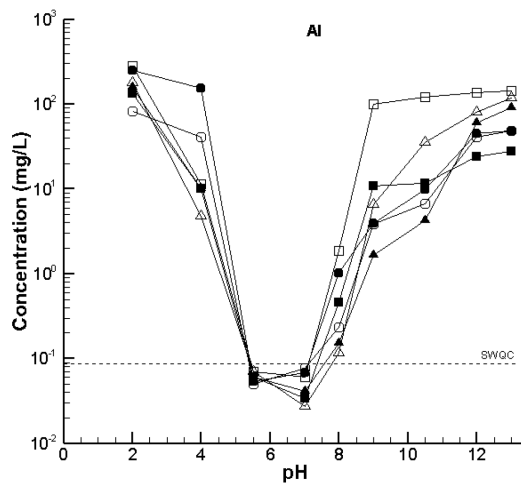
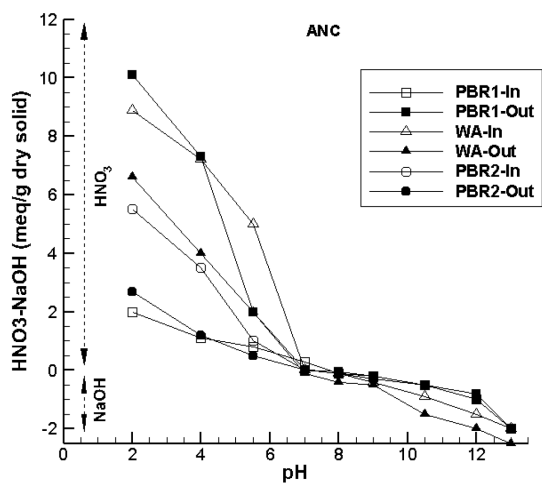
*DL: detection limit

Due to the increase of pH (3 vs 5.8) during Fe-AMD treatment, significant metal concentrations were found in all residues comparing to their initial content (Table 7.3). High retention of Fe was also found in all residues. Indeed, an increase ~90.6%, 80.8% and 71.6% of Fe was found in PBR2, WA and PBR1 comparing to their initial concentrations, respectively. This was consistent with geochemical modelling, where Fe was precipitated in several forms. Likewise, up to 72.8% and

68.6% of Al was found in PBR1 and PBR2, respectively. The retention of Al is mainly due to the precipitation of amorphous Al-hydroxides at a pH greater than 5 (Vadapalli et al. 2008). Moreover, Ca concentrations largely decreased in PBR1 (~ 49%) and WA (56%) residues, respectively, as an indication of carbonates consumption (e.g. calcite) while neutralizing AMD acidity. However, an increase of ~126.4% of Ca was found estimated in PBR2; the transfer of Ca (after dissolution) from PBR1 and WA units and subsequent precipitation of Ca-bearing secondary minerals in PBR2 unit might partially explain these results. Moreover, Mn concentration decreased in WA (63%) whereas it increased in PBR1 (42.8%) and PBR2 (75%) residues, respectively. In addition, Ni was only found in WA residues. Furthermore, an increase of ~ 69% of Zn was found in PBR2. The presence of ZnS as predicted by the geochemical calculation could partially explained these findings since it was previously found during AMD passive treatment (Kousi et al. 2018). The absence of Zn in the post-treatment PBR1 could probably be explained by its leaching during the treatment.

7.4.3 Assessment of the metal release potential from residues

To better understand the potential mobility of metals from residues, the ANC is a key property to be considered. Overall, the natural pH values (at 0 meq/g dry solid; Figure 7.3) were circumneutral to slightly basic for all residues. Indeed, results showed that, at pH=2, residues from PBR1-Out and WA-In had the highest ANC and could therefore resist against acid aggression (PBR1-Out > WA-In > WA-Out > PBR2-In > PBR2-Out > PBR1-In; Figure 7.3). These results confirm the chemical composition where IC content were high in WA residues (~6.5 %).



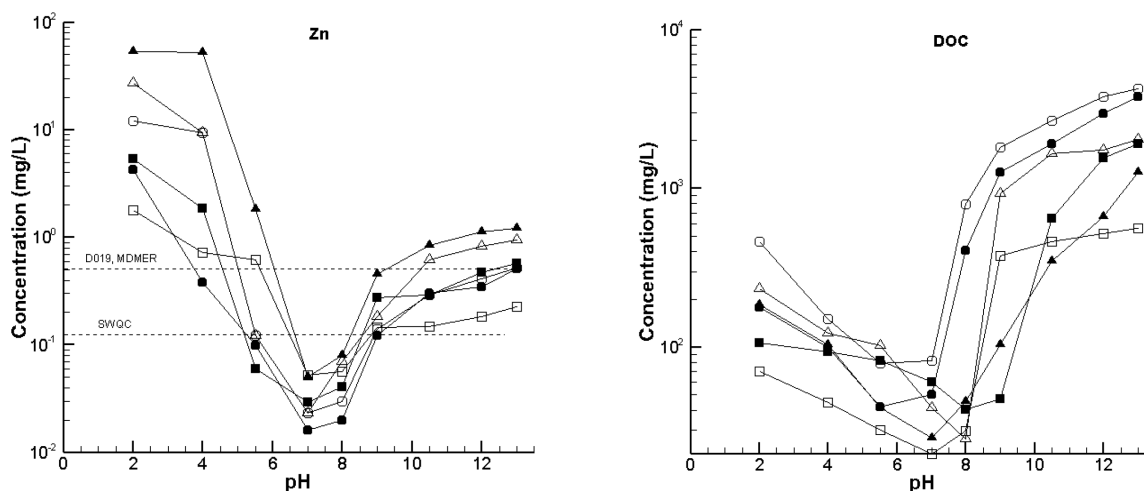


Figure 7.3 Buffering capacity and leaching of elements (Al, As, Fe, Mn, Ni and Zn,) and DOC from PBR1-In, PBR1-Out, WA-In, WA-Out, PBR2-In and PBR2-Out residues as a function of pH

The solubility trends of all elements as a function of pH were similar for all residues. Indeed, the leaching of metals (As, Al, Fe, Mn, Ni and Zn) increased significantly when the pH decreased below 7.0 or increased above 9.0. This shows the amphoteric characteristics (or V shape) of these metals since they exhibit high solubility at low and high pH. Non-negligible concentrations of these metals were also found in the alkaline pH-range. In general, low dissolution of all elements was found at pH 7–8 (Figure 7.3). Regardless of the pH, Cd, Cr, Cu and Pb concentrations (not presented) were below detection limits.

High Al concentrations occurred at pH<5.5 and pH>7.5 which exceeded the SWQC (0.087 mg/L) in leachates from all residues. The dissolution of poor crystalline Al-bearing minerals such as basaluminite at pH~ 5.0 could probably explain this behaviour (Caraballo et al. 2010). In addition, Fe concentrations in the leachate from WA-In and WA-Out were higher comparing to other residues as WA unit was used for Fe-treatment. In the same time, significant Fe concentrations from all residues were found at pH<6.5 and pH>8.5 which exceeded the D019 and SWQC limits. The high Fe leaching is probably due to the redissolution of poorly crystallized Fe-oxyhydroxides (Theng & Yuan 2008) or desorption of Fe from organic matter and wood ash (Genty et al. 2012b). Moreover, regardless the pH, As was weakly leached (<0.1 mg/L) from PBR1 (In and Out). Simultaneously, As concentrations from WA and PBR2 were low (0.15 mg/L) for pH 4.0-12.0.

However, outside this pH range, significant As leaching were observed especially from WA-Out (~ 1.3 mg/L > D019, MDMER and SWQC limits). The dissolution of poorly crystallized secondary Fe-oxy-hydroxide minerals, where As can co-precipitated and or be absorbed, could probably explain these findings (Gimenez et al. 2007). For Mn, it was lowly leached from all residues for $\text{pH} > 7.5$ and respect the threshold limit (SWQC). Nonetheless, at lower pH, high Mn was found for all residues (especially WA-Out). Furthermore, significant Zn concentration ($>$ D019 and MDMER limits) were leached from all residues at $\text{pH} < 4$ and $\text{pH} > 9.5$. Additionally, taken into account the threshold limit of SWQC (0.11 mg/L), the stability range of Zn considerably decreased (pH 7.0-8.5). Likewise, Ni concentration was stable (< 0.5 mg/L; D019 and MDMER limits) for all residues at a wide range of pH (4.5-12.0) whereas, given the SWQC limits, the stability zone became narrower (pH 6.5-8.0). The significant Ni and Zn concentrations at near neutral pH from WA residues are explained by their high solubility at circumneutral pH (Stumm and Morgan, 1996). Besides, the DOC solubility had same trends as metals but highly increased in the alkaline zone. Indeed, for high pH ($\text{pH} > 8.0$), residues of PBR2 (In and Out) had the highest DOC concentrations (~ 5000 mg/L). Organic carbon can bind metals and potentially increase their mobility. The dissolution of organic complexes could therefore influence the sorption and the release of metals (Bleam, 2017). Consequently, significant DOC concentration in alkaline range could also control the high release of metals (e.g. Cu, Ni, Zn and Fe).

7.4.4 Preliminary classification of residues

Based on D019 and MDMER limits, except for Fe, metal concentrations in the leachates from residues of PBR1 and PBR2 units were low for a pH range 4.5-12.0. However, considering the SWQC limits, the leaching of metals from these residues are stable only at pH around 5.5-9.0. In the same time, if Fe is considered, the stability zone becomes narrower (pH 6.5-8.5 only). Moreover, for WA residues, because of their high metal content, their stability zone is limited for pH 7-8 only. Overall, for all residues, contact with rainwater ($\text{pH} \sim 5.5$) is not recommended. Additionally, all residues could not be stored or co-disposed with municipal wastes ($\text{pH} \sim 5$), acidic wastes (acidic soils and motor oil sludge) or alkaline wastes (concretes, red muds, flue gas desulfurization wastes, steelworks slags, coal combustion ashes, chromite ore processing residues, etc.). Therefore, to control the potential mobility of contaminants from all residues, their disposal in neutral to slightly basic pH is recommended. Outside that neutral pH range ($\sim 7-8$), contaminants

from all residues could be potentially mobilized towards regulation limits. However, since conditions changes like absorption of carbon dioxide, contact with acid rain and alkali soil could happen in ordinary landfill (e.g. dumps), a pre-treatment is still mandatory before disposing these residues.

7.5 Conclusion

The present study evaluated the leaching potential of contaminants from residues of a field tri-step PTS for Fe-AMD. Results showed that significant metal concentrations were present in all residues, especially in Fe-treatment unit (WA). All residues are characterized by a residual neutralizing potential. Results of the geochemical equilibrium showed also that Fe, the contaminant with highest concentrations, is likely to precipitate in the form of oxides, hydroxides, oxy-hydroxides, hydroxysulfates, and/or sulfides. High ANC was found for residues from WA unit. Results of the pH_{stat} test suggested that all solids should be stored at neutral to slightly basic pH (7-8) environment in order to prevent metal release. Otherwise, a pre-treatment before disposed in landfill sites is deemed necessary to comply with the legal limits.

Mineralogical characterization are ongoing for a better understanding of metal removal mechanisms. Kinetic tests should be undertaken to assess the long-term stability of contaminants under weathering conditions for a better classification of residues and to anticipate their fate.

Acknowledgements

This study was funded by the NSERC (Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada), Canada Research Chairs Program, Fonds de Recherche du Québec - Nature et Technologies (FRQNT, Québec's Research Funds – Nature and Technologies) and the industrial partners of RIME UQAT-Polytechnique Montreal.

References

- American Society for Testing and Materials (ASTM), 1995. Standard test method for pH of soils. In Annual Book of ASTM Standards D4972-95a, Washington, DC.
- Bleam, W., 2017. Chapter 7 - Natural Organic Matter. In Soil and Environmental Chemistry (Second Edition), edited by Academic Press, 333–384.
- Brouwer, H., Murphy, T.P., 1994. Diffusion method for the determination of acid-volatile sulfides (AVS) in sediment. *Environ. Toxicol. Chem.* 13, 1273–1275.
- Bussière, B., Benzaazoua, M., Aubertin, M., Mbonimpa, M., 2004. A laboratory study of covers made of low-sulphide tailings to prevent acid mine drainage. *Environ. Geol.* 45(5), 609–622.
- Caraballo, M.A., Rötting, T.S., Verónica, S., 2010. Implementation of an MgO-based metal removal step in the passive treatment system of Shilbottle, UK: Column experiments. *J. Hazard. Mater.* 181, 923–930.
- Genty, T., Neculita, C.M., Bussière, B., Zagury, G.J., 2012a. Environmental behaviour of sulphate-reducing passive bioreactor mixture. In: Proc. of the 9th International Conference on Acid Rock Drainage, Ottawa, ON, Canada, May 20–26.
- Genty, T., Bussière, B., Benzaazoua, M., Zagury, G.J., 2012b. Capacity of wood ash filters to remove iron from acid mine drainage: Assessment of retention mechanism. *Mine Water Environ.* 31, 273–286.
- Genty, T., Bussière, B., Dionne, J., Neculita, C.M., 2016. Passive biochemical treatment of ferrous mine drainage: Lorraine mine site, Northern Quebec, Canada. In: Proc. of the International Mine Water Association, Leipzig, Germany, July 11–15.
- Gimenez, J., Martinez, M., Pablo, J., Rovira, M., Duro, L., 2007. Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite. *J. Hazard. Mater.* 141(3), 575–580.
- Goldhaber, M.B., 2003. Sulfur-rich Sediments. In *Treatise on Geochemistry*, Volume 7, edited by Fred T. Mackenzie, 257–288.
- Jouini, M., Rakotonimaro, T.V., Neculita, C.M., Genty, T., Benzaazoua, M., 2019. Stability of metal-rich residues from laboratory multi-step treatment system for ferrous acid mine drainage. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26, 35588–35601.

- Kousi, P., Remoundaki, E., Hatzikioseyan, A., Korkovelou, V., Tsezos, M., 2018. Fractionation and leachability of Fe, Zn, Cu and Ni in the sludge from a sulphate-reducing bioreactor treating metal-bearing wastewater. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25(36), 35883–35894.
- Li, Y.H., Schoonmaker, J.E., 2003. Chemical composition and mineralogy of marine sediments. In *Treatise on Geochemistry*, Volume 7, edited by Fred T. Mackenzie, 1–35.
- Macías, F., Caraballo, M.A., Nieto, J.M., 2012. Environmental assessment and management of metal-rich wastes generated in acid mine drainage passive remediation systems. *J. Hazard. Mater.* 229–230, 107–114.
- McElhinny, M.W., McFadden, P.L., 2000. Chapter Two - Rock Magnetism. In *Paleomagnetism: Continents and Oceans*, edited by Michael W. McElhinny, Phillip L. McFadden, International Geophysics, Academic Press, 73, 31–77.
- Rakotonimaro, T.V., Neculita, C.M., Bussière, B., Genty, T., Zagury, G.J., 2018. Performance assessment of laboratory and field-scale multi-step passive treatment of iron-rich acid mine drainage for design improvement. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25(18), 17575–17589.
- Simonton, S., Thomson, B., Barton, L., Dimsha, M., 2000. Long-term stability of metals immobilized by in-situ bioremediation processes. In: *Proc. of the Conference on Hazardous Waste Research*, Denver, CO, USA, May 23–25.
- Skousen, J., Zipper, C.E., Rose, A., Ziemkiewicz, P.F., Nairn, R., McDonald, L.M., Kleinmann, R.L., 2017. Review of passive systems for acid mine drainage treatment. *Mine Water Environ.* 36(1), 133–153.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1996. *Aquatic chemistry, chemical equilibria and rates in natural waters* (third ed.), John Wiley & Sons, Inc, New York, USA, 1022p.
- Theng, B.K.G., Yuan, G.D., 2008. Nanoparticles in the soil environment. *Elements* 4, 395–399.
- US Environmental Protection Agency (USEPA), 2012. Method 1313: Liquid-solid partitioning as a function of extract pH using a parallel batch extraction procedure. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/1313.pdf> (Last accesses 12.07.2019).

- Vadapalli, K., Klink, M., Etchebers, O., Petrik, L., Gitari, W., White, R., Key, D., Iwuoha, E., 2008. Neutralization of acid mine drainage using fly ash, and strength development of the resulting solid residues. *South African J. Sci.* 104, 317–322.
- Vasconcelos, C., McKenzie, J.A., Bernasconi, S., Grujic, D., Tiens, A.J., 1995. Microbial mediation as a possible mechanism for natural dolomite formation at low temperatures. *Nature*, 377, 220–222.

CHAPITRE 8 ARTICLE 5 - ENVIRONMENTAL BEHAVIOR OF METAL-RICH RESIDUES FROM THE PASSIVE TREATMENT OF ACID MINE DRAINAGE⁵

Ce chapitre a été publié dans la revue *Science of the Total Environment* en Janvier 2020.

8.1 Abstract

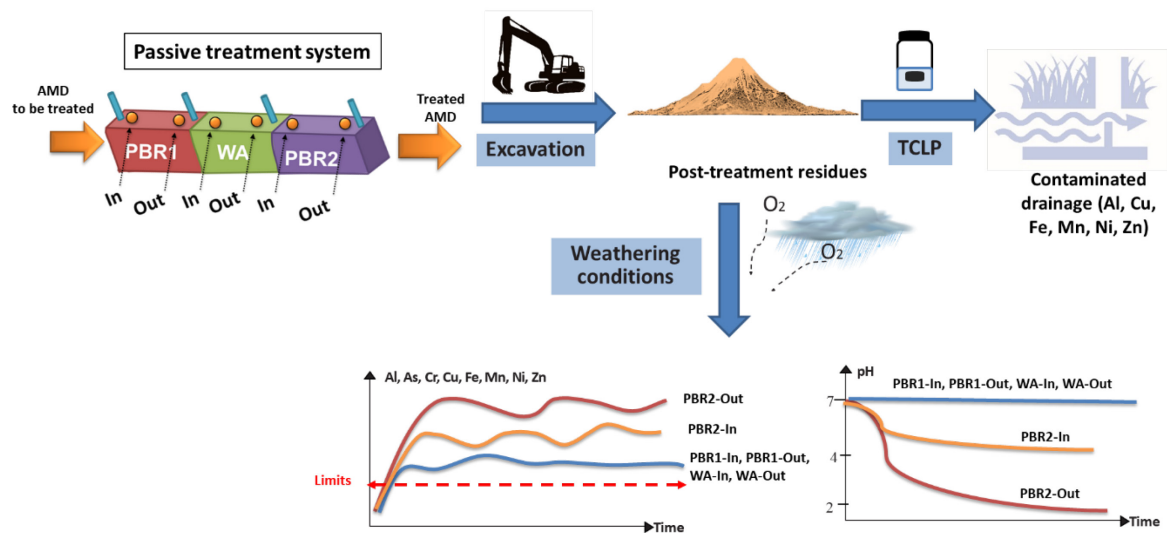
In closed or abandoned mine sites, passive systems are often used for acid mine drainage (AMD) treatment. They generate metal-rich residues with variable chemical stability, which is rarely reported. The objective of the present study was to evaluate the potential mobility of contaminants (metals and sulfates) from AMD post-treatment residues to better anticipate their fate and enable their proper management. Sampling of a field tri-step passive system, consisting of two passive biochemical reactors (PBR1 and PBR2), separated by a wood ash reactor (WA), implemented in the reclaimed Lorraine mine site, QC, Canada, was carried out. Samples were collected from the inlet (In) and the outlet (Out) of each treatment unit. Physicochemical and mineralogical characterization was performed. The potential mobility of the metals was then assessed via static and kinetic leaching tests. Results showed that all residues had high metal contents (e.g. Fe content > 29 g/kg in PBR1-In, > 76 g/kg in WA-In and > 80 g/kg in PBR2-Out). A high residual neutralizing potential was also found in the WA residues (inorganic carbon 6.5%). Native and organic sulfur were found in the PBR2 residues, while Fe-oxyhydroxide (hematite, goethite and magnetite), carbonate and sulfate minerals were present in all residues. According to USEPA regulations, all residues were considered non-hazardous, but Quebec's provincial regulation relative on mining effluents classifies these residues as leachable for some metals, such as Fe, Al, Ni, Zn and Mn. A potential generation of contaminated neutral mine drainage (Al, Ni, Mn and Zn concentrations exceeding criteria) could occur from PBR1 (In & Out) and WA (In & Out) residues. Moreover, the PBR2 residues (In & Out) regenerated AMD rich in Fe and sulfates, especially for

⁵Jouini, M., Neculita, C.M., Genty, T., Benzaazoua, M., 2019. Environmental behavior of metal-rich residues from the passive treatment of acid mine drainage. *Science of the Total Environment* 712, 136541 (<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136541>)

PBR2-Out (1 g/L Fe and 6 g/L sulfates). Therefore, all residues were proven to require stabilization prior to their landfill (co-)disposal with municipal waste.

Keywords: Mine waste, contaminants' leaching potential, Toxicity Characteristic Leaching Procedure, kinetic test, sludge management

Graphical abstract



Highlights

- Chemical stability of passive post-treatment residues from AMD was evaluated
- Residues were considered non-hazardous, but metals were potentially mobilizable
- Natural weathering of residues led to newly formed AMD and neutral mine drainage
- Static and kinetic tests revealed inconsistent classification of these residues
- Passive post-treatment AMD residues require stabilization before their disposal.

8.2 Introduction

Acid mine drainage (AMD) is one of the major environmental impacts associated with mining activities. AMD is generated by natural oxidation following the prolonged weathering of finely grained sulfide minerals exposed to atmospheric conditions (water and air). AMD is characterized by low pH and high metal/metalloids and sulfate concentrations. Generally, AMD treatment methods are divided into active and passive. Passive treatment is currently a well-recognized

technology for the restoration of closed/abandoned mine sites because it allows the reuse of residual materials and requires little maintenance and energy consumption (Skousen et al., 2017). Several passive treatment technologies are available, including passive biochemical reactor (PBR), anoxic limestone drain (ALD), dispersed alkaline substrate (DAS), wood ash (WA) filter, and cascade aeration (Neculita et al., 2008; Genty et al., 2012a; 2012b, Rakotonimaro et al., 2018; Jouini et al., 2019a; 2019b). Similarly, passive systems generate metal-rich residues or sludge that are qualified as waste (Macías et al., 2012; Jouini et al., 2019a; 2019b). Previous studies showed that these residues have various stabilities and their environmental behavior is difficult to predict (Macías et al., 2012; Kousi et al., 2018; Jouini et al., 2019b). Indeed, depending on the treatment process (chemical and/or biochemical) and AMD chemistry, the residues recovered at the end-life from PBR systems were classified as non-hazardous and inert (Simonton et al., 2000; Jong and Parry, 2005), unstable (Genty et al., 2012a), or hazardous and inappropriate for landfilling without pre-treatment (Kousi et al., 2018). Other studies suggested that residues from DAS systems must be stored in a dry environment (Macías et al., 2012). Recently, residues from PBR and DAS tri-step passive treatment of iron-rich AMD (Fe-AMD) were not classified as high risk, but they could regenerate a contaminated neutral mine drainage (NMD) if not properly managed (Jouini et al., 2019a; 2019b). According to regulations, to ensure their stability and safe disposal, these PBR and DAS residues must not have contact with acidic or alkaline water.

Several leaching tests were proposed to evaluate the environmental behavior of solid waste materials. They can be classified into two categories: extraction leaching tests (i.e. batch mode) and dynamic or semi-dynamic leaching tests. All these leaching tests have limitations, however. To overcome these limitations, several kinetic tests were conducted to assess long-term reactivity of waste under weathering conditions. These kinetic tests aim to accelerate and predict the geochemical behavior of waste and to better represent leaching conditions in the field (Bouzahzah et al., 2014). Likewise, these kinetic tests provide a better management for residues than static leaching tests as they also assess contaminants' leaching behaviors.

In Quebec, lightly contaminated soils can be reused as a substitution for clean materials during various engineering works (e.g. revegetation of degraded sites, infrastructure material, etc.) or for other needs (e.g. filler to fill excavations) on the original site or other lands (Environment Quality Act, 2005; Beaulieu et al., 2019). Regardless of the level of contamination, valorization of

contaminated soils must consider the risks associated with the mobilization of contaminants into the environment (Beaulieu, 2019).

This study is a continuation of a previous one where the leaching potential of contaminants from a field tri-unit passive treatment system for Fe-AMD was briefly evaluated (Jouini et al., 2019c). However, mineralogical characterization of these residues, their long-term metal stability under weathering conditions as well as their classification (acidogenic, leachable, low risk and high risk) and potential reuse were not previously investigated.

Because instable and reactive minerals (e.g. newly formed sulfides) in post-treatment residues could regenerate contaminated drainage as a result of their exposure to an oxidizing environment and in the presence of water, these residual materials require appropriate management. Thus, the objective of the present work was to predict the environmental behavior of the PBR and WA residues from a field tri-step Fe-AMD treatment system, to classify these residues, and to anticipate a proper management scenario.

8.3 Materials and methods

8.3.1 Study site description and history of reclamation methods

The Lorraine mine site belongs to the municipality Latulipe, Témiscamingue region, QC, Canada (Figure 8.1A). The mine was operated for 4 years (1964-1968) for Ag, Au, Cu and Ni extraction. The weathering of acid-generating residues produced (~600,000 t containing sulfides such as chalcopyrite, pyrite, pyrrhotite, and pentlandite), left exposed for approximately 30 years, generated Fe-AMD. The site was reclaimed in 1998 with 1.1 m of a multilayer cover with capillary barrier effects (CCBE) that prevent oxygen from reaching the tailings and limit AMD generation (Bussière et al., 2009). Despite the effectiveness of the CCBE in limiting the migration of oxygen to the residues, the contaminated pore water (low pH and high metals and sulfate concentrations) took several years to discharge (Bussière et al., 2009). Hence, a passive system was implemented to treat the contaminated water before its release into the environment to comply with the provincial regulations. The treatment system consisted of one limestone drain and three anoxic dolomitic drains (DOL-1 to DOL-3), which were installed to treat the Fe-AMD that was flowing, by gravity, from underneath the already CCBE-covered tailings (Figure 8.1) (Genty et al., 2016).

However, among the three installed dolomitic drains, high Fe and sulfates concentrations were observed over time in the exit of the DOL-3 drain (Figure 8.1B). Moreover, Fe-AMD began to accumulate on the top of the drain, as an indication of its progressive clogging. To remediate this issue, the DOL-3 drain was replaced in 2011 by a tri-step passive treatment system composed of two PBRs separated by a WA filter (Figure F1, Supplementary Material).

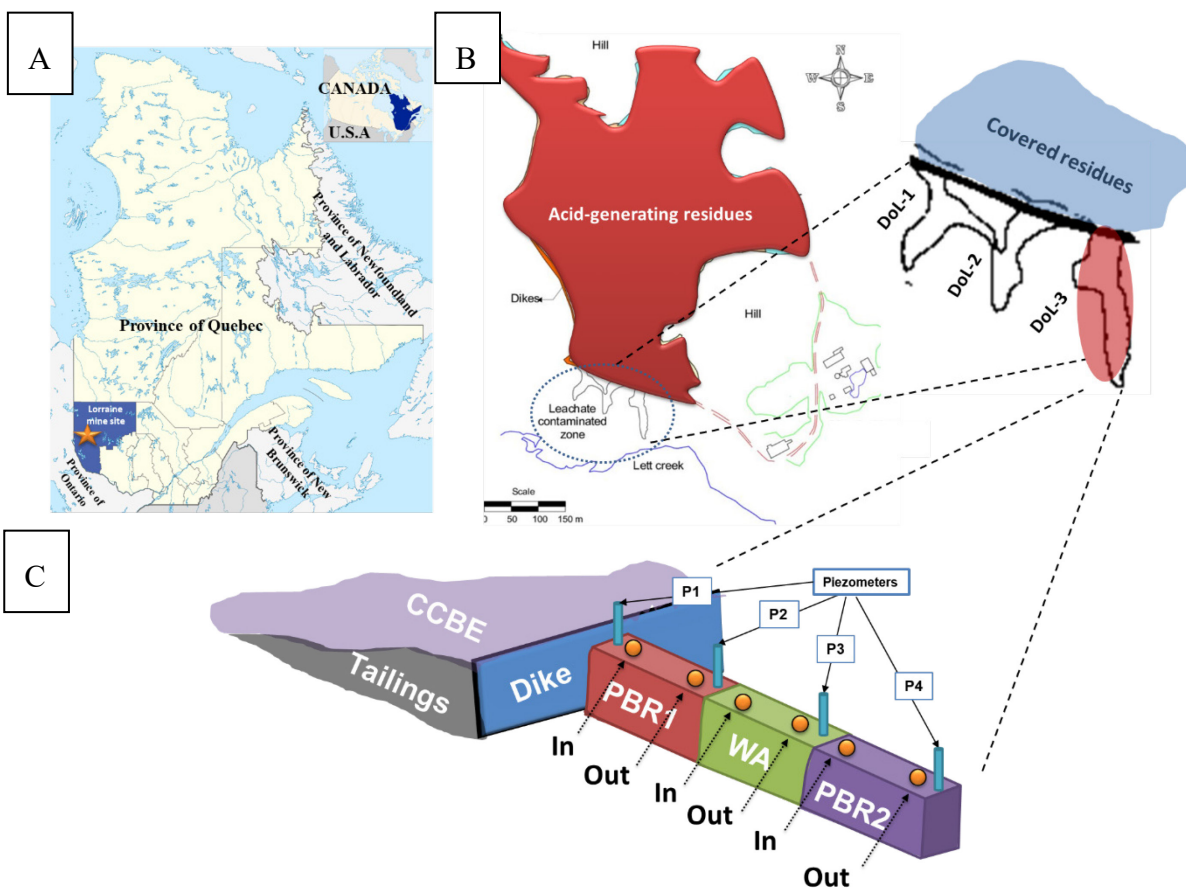


Figure 8.1 A) Lorraine mine site location, B) Reclamation plan of the Lorraine mine site and C) Model of the tri-step passive treatment system installed on the Lorraine mine site

Composition of the substrates used in each treatment unit is presented Table 8.1. The first unit PBR1 was used to reduce the redox potential, neutralize the acidity and partially remove metals. The second unit WA was used for Fe treatment. Finally, the last unit PBR2 acted as a polishing unit to remove the residual metals (Figure 8.1C). During the treatment, Fe and sulfate removal

exceeded 69% and 79%, respectively, while the pH remained at ~5.8. Further details, including the initial characterization of each substrate and the treatment efficiency over the duration of the study, are provided elsewhere (Genty et al., 2016; Rakotonimaro et al., 2018; Jouini et al., 2019c).

Table 8.1 Composition of the substrates (PBR1, WA, PBR2) used in the tri-step field treatment system

Components	PBR1 (% w/w)	WA (% w/w)	PBR2 (% w/w)
Wood chips	18	-	36
Chicken manure	10	-	17
Leaf compost	12	-	24
Sand	10	-	21
Calcite	50	-	2
Wood ash	-	100	-

8.3.2 Sampling

Post-treatment residues were sampled after approximately 6 years of Fe-AMD treatment. The 6 solid samples (PBR1-In, PBR1-Out, WA-In, WA-Out, PBR2-In and PBR2-Out) were collected, using a coring machine and a shovel, from the inlet (In) and the outlet (Out) of each treatment unit (Figure 8.1C). Photos of post-treatment residues sampling are provided in Figure F2. All samples were immediately stored in sealed containers at $T < 4^{\circ}\text{C}$ and in darkness until analysis. Handling of samples was performed in a controlled atmosphere (N_2) to avoid the potential changes in metal and sulfur speciation.

8.3.3 Chemical characterization

Samples were homogenized, dried (60°C) and pulverized ($150\ \mu\text{m}$) prior to chemical analyses. Chemical characterization consisted of determining metal content, total carbon (TC), inorganic carbon (IC) and total sulfur (TS). Metal content was determined by ICP-AES (Perkin Elmer OPTIMA 3100 RL; relative precision of 5%) after a total acidic digestion (Br_2 , HCl , HF and HNO_3). The TS and TC were measured under oxygen atmosphere by combustion in an induction furnace (ELTRA CS-2000) at 1360°C . The IC was measured after calcination of solids for 16 h at 375°C in a muffle furnace (Nabertherm HTCT 01/16) and combustion in an induction furnace.

8.3.4 Mineralogical characterization

Mineralogical characterization used X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The XRD was performed using an X-ray diffractometer, Bruker AXS D8 Advance (detection limit 1% w/w), equipped with a Cu anticathode (2θ from 5 to 70° and 0.02° of step size). The DIFFRAC^{plus} EVA software was used to identify mineral species. Prior to XRD analysis, samples were dried at room temperature, under N₂ in a glovebox, to avoid oxidation, and micronized (10 μm). XPS analyses were carried out to get insight about the chemical oxidation state of metals on the residue surfaces. High resolution XPS spectra were obtained on the sample surface of 300x700 μm to a depth of 7 to 10 nm using a pass energy of 20 eV. Analyses were performed on the dried solids using a Kratos Axis Ultra X-ray photoelectron spectrometer (Al K α monochromatic source, 15 mA, 14 kV, detection limit 0.1–0.5%) at Surface Science Western laboratory (University of Western Ontario).

8.3.5 Static leaching test

8.3.5.1 Acid generation potential

The acid generation potential (AGP) for each sample was evaluated using the acid-base accounting (ABA) method. The acidic potential (AP) was estimated from total sulfur content (TS; Eq. 1) (method MA. 110 ACISOL 1.0; CEAEQ, 2014). Carbonates neutralizing potential (CNP) was estimated from carbonates content (IC%; Eq. 2) (Benzaazoua et al., 2004); organic carbon was not considered. This method may overestimate the CNP when the samples contain Fe-carbonates (e.g. siderite) and Mn-carbonates (e.g. ankerite), and underestimate the contribution of silicates, which are reactive only under acidic conditions. Net neutralization potential (NNP) was calculated by the difference between the CNP and AP (Eq. 3) (Benzaazoua et al., 2004).

$$\text{AP} = 31.25\% \times \% \text{TS} \quad (1)$$

$$\text{CNP} = 83.33 \times \% \text{IC} \quad (2)$$

$$\text{NNP} = \text{CNP} - \text{AP} \quad (3)$$

8.3.5.2 Toxicity characteristic leaching procedure (TCLP)

To assess the potential mobility of contaminants from residues, a TCLP test was performed on wet fresh residues. This test, which is an international leaching test used by the USEPA and in Quebec's provincial regulations, is employed to classify the residues (hazardous, high risk, low risk or leachable) to simulate leaching that could take place once the residues are disposed in a sanitary landfill and to determine if a pre-treatment of residues is necessary before their disposal (USEPA, 1992). The test was performed in duplicate, for each sample, using a leaching medium 1 ($\text{pH } 4.93 \pm 0.05$) or 2 ($\text{pH} = 2.88 \pm 0.05$) according to the method 1311 (USEPA, 1992). Based on a pretest [96.5 mL of deionized water with 3.5 mL HCl (1N) at 50°C], the leaching medium 1 ($\text{pH } 4.93 \pm 0.05$) was used for PBR2-Out samples, while the leaching medium 2 ($\text{pH} = 2.88 \pm 0.05$) was used for PBR1-In, PBR1-Out, WA-In, WA-Out and PBR2-In. After the test, leachates were filtered ($0.45 \mu\text{m}$) and analyzed for pH, redox potential (Eh), electrical conductivity (EC) and metal concentrations. The pH measurement was performed using a double junction electrode Orion GD9156BNWP of Thermo Scientific coupled with a VWR SympHony SB90M5 multimeter (relative accuracy ± 0.01 pH). The Eh [$+204$ mV vs. normal hydrogen electrode (NHE)] was measured using an Orbisint CPS12-OPA2GSA Pt/Ag/AgCl electrode in conjunction with a Benchtop Meter Symphony B30PCI (± 0.1 mV). The EC was determined using a portable Oakton Acorn CON 6 (± 0.001 mS/cm). Metal concentrations were determined by ICP-AES on acidified (2% HNO_3) samples. Results of metal concentrations were compared to: 1) USEPA guidelines, including TCLP limits and the Land Disposal Restrictions (LDR) regulations, and 2) surface water quality criteria (SWQC) of Quebec's provincial regulations. Notably, the SWQC depends on water hardness. In this study, water hardness of 91.6 mg/L CaCO_3 (which corresponds to water hardness in the region where the studied site is located) was used to determine the values of the SWQC (MDDELCC, 2012).

8.3.6 Kinetic tests

8.3.6.1 Experimental approach

Kinetic tests were carried out in columns to assess the environmental behavior of post-treatment residues (PBR1-In, PBR1-Out, WA-In, WA-Out, PBR2-In and PBR2-Out). These kinetic tests were adapted from the method D5744-96 relative to weathering of solid materials using a modified

humidity cell (ASTM, 1998). Columns were made with Plexiglas® (20.3 cm diameter and 10.2 cm height; Figure 8.2 and Figure F3). The top of the column was a removable cap with an opening to allow air to enter. A drain plate (i.e. a plastic perforated plate with holes of ~ 2 mm diameter) was placed in the lower third of the column. Double geotextile membranes were set between the sample and the drain plate to prevent loss of residues during irrigation (Figure 8.2). A drain tap (ball valve PVC®) was set in the bottom of each column for flushing-water recovery. The experiment was performed with initially wet residues (1.1–1.5 kg wet weight) under aerobic and moist conditions provided by mechanical airflow (~10 L/min) and regular irrigation (500 ml per week of deionized water) for each column. Solids were allowed to desaturate during the dry cycles of the testing. The experiment consisted of 24 leaching cycles (~170 days) for each column until reaching a geochemical equilibrium. The leaching medium had contact with the residues for 4 ± 0.5 h.

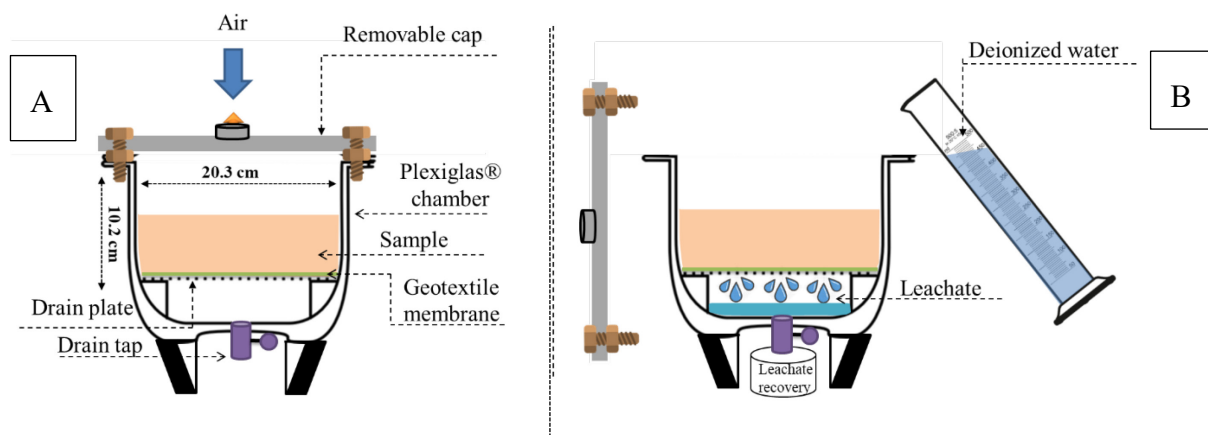


Figure 8.2 Column leaching test during (A) drying and (B) wetting cycles

8.3.6.2 Analysis of leachates

Leachates from all columns were analyzed weekly for pH, Eh, EC, acidity, alkalinity, metals, sulfates, ferrous iron [Fe (II)] and dissolved organic carbon (DOC). The pH, Eh and EC were measured immediately after leachate recovery from each column with the same equipment as previously described. Acidity and alkalinity were determined by titration method using a 716 DMS Trinitro. Prior to their elemental analysis, the leachates were filtered (PTFE 0.45 μm , Fisher Scientific). Metal concentrations were determined on acidified (2% HNO_3) samples (ICP-AES; relative precision of 5%). Sulfate concentrations were determined using ion chromatography 881 Compact IC pro – Anion. Fe (II) concentrations were determined on filtered samples (0.45 μm) just after collection with a DR/890 HACH colorimeter (Method 8146: 1,10-Phenanthroline). The

DOC concentrations were measured by a total organic carbon analyzer (TOC) Shimadzu 5000A® on acidified (1% HCl) samples. The metal concentrations revealed during kinetic tests were compared to SWQC (at water hardness of 91.6 mg/L CaCO₃).

8.3.7 Classification criteria of residues

Results of the chemical content were compared to the generic criteria for soil A, B and C (Table F1; Supplementary Material) in Quebec's Soil Protection and Rehabilitation of Contaminated Sites Policy (SPRCSP) (Beaulieu, 2019). According to this provincial guideline, the soil A criterion corresponds to background levels for metals, metalloids and sulfur for a given geological area. The soil B criterion represents threshold concentrations for residential and institutional uses, whereas the soil C criterion corresponds to threshold concentrations for commercial and industrial uses only.

Results of the ABA were compared to D019, Quebec's provincial regulation on mining effluents. According to D019, a residue is classified as "potentially acidogenic" if TS% > 0.3% and its acid generation potential has been confirmed using static prediction tests, satisfying at least one of the following two conditions: NNP < 20 kg CaCO₃/t and/or CNP/AP ratio (NPR) < 3 (MDDELCC, 2012). However, a kinetic test was still necessary to confirm the acidic behavior of the residue. To be classified as "low risk," a residue must not only be "potentially acidogenic," but it must also not exceed metal and metalloid concentrations specified by the generic criteria for soil A (Table F1) and the SWQC (Table F2). A residue is classified as "leachable" if the concentration of a given chemical parameter is greater than the SWQC after the TCLP test (Table F2). A residue is considered "high risk" if the concentration of chemical parameters exceeds the limits set by the D019 (T1-AII) (Table F2) (MDDELCC, 2012). According to USEPA standards, if the TCLP-extracted solution contains any metal with a concentration equal to or exceeding the maximum concentration of contaminants for the "toxicity" characteristic (Table F2), the residue is considered "hazardous" waste and cannot be co-disposed with municipal waste. If the TCLP extract contains any metal with a concentration exceeding the LDR regulations (Table F2), a further treatment is necessary prior to land disposal.

8.4 Results and discussion

8.4.1 Chemical proprieties of residues

The residues were mainly composed of Ca from the neutralization agents (calcite and wood ash), Ba and C from the substrates (wood chips, chicken manure, compost, carbonates and wood ash), and metals (Al, Cr, Fe, Mn, Ni and Zn) and S from secondary precipitates during AMD treatment (Table F1). (Co-)Precipitation and sorption are the main mechanisms of metal removal as pH increases (neutral to alkaline). Sulfates removal during AMD treatment in the PBR1, WA and PBR2 units could occur either by precipitation in the form of sulfides and gypsum (Jouini et al., 2019a) or sorption onto Fe-oxy-hydroxides (Genty et al., 2012b) and on the limestone surface (Fernando et al., 2018).

In the PBR1 residues, high Al retention was found in the inlet, while Mn and Fe distributions were almost the same between the inlet and the outlet (Table F1). However, Cr was 3 times higher in the outlet than in the inlet. Likewise, TS% content was 3.5 times higher in the outlet than in the inlet—an indication of sulfates retention (Table F1). In addition, non-negligible IC% content (0.65–6.02%) was found in the PBR1 unit. Notably, IC% content was 9.2 times higher in the outlet than in the unit's inlet. High acidity load in the AMD that directly feeds PBR1 could probably explain these observations. The TC% was low in the inlet—an indication of potential advanced degradation of organic carbon.

No notable differences were observed for Al, Ba, Cr, Fe, Mn, Zn and IC% between the inlet and the outlet of WA residues (Table F1). However, Ca was ~1.6 times higher in the outlet than in the inlet. At the same time, TS% content was ~1.6 times higher in the inlet compared to the outlet, while Ni was only found in the inlet (Table F1).

In the PBR2 unit, the concentrations of Al, Ba and Cr varied only slightly between the inlet and the outlet (Table F1). Nevertheless, Fe concentration was twice as high in the outlet than in the inlet. Likewise, TS% tended to increase in the outlet, where it was about 2.5 times higher than in the inlet. Furthermore, unlike Fe and TS%, the Zn and Mn concentrations in the inlet were up to 2.2 times higher compared to the outlet (Table F1).

Given that TS content for all residues was higher than the soil criterion A (>0.3%; Table F1), the determination of their AGP is compulsory (MDDELCC, 2012). To determine the AGP, parameters

AP, NNP and NPR (Table F1) are presented in the Figure 8.3. The WA and PBR2-Out residues had the highest and the lowest NNP, respectively, consistent with their TS% and IC% (Table F1). Likewise, the NPR of PBR2 (In & Out) residues were low (< 3) (Figure 8.3). Despite its low NP, PBR1-In showed that NPR and NNP were slightly higher than limits specified by the D019 (Figure 8.3). Based on ABA test results, PBR2 residues (In & Out) were classified as potentially acid generating according to the D019 (MDDELCC, 2012). To confirm their acidogenic behavior, a kinetic test is still required. Conversely, PBR1 (In & Out) and WA (In & Out) residues were considered non-potentially acid-generating.

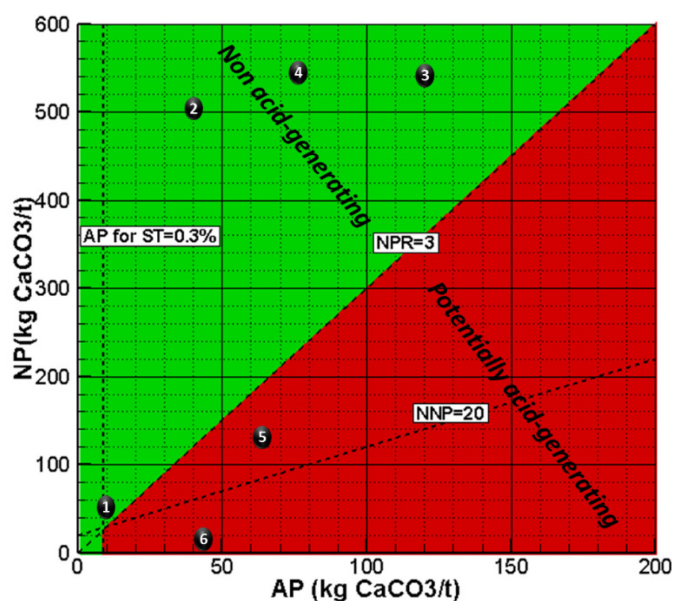
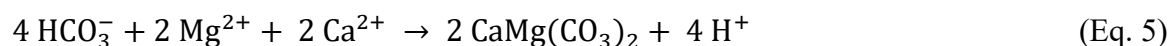
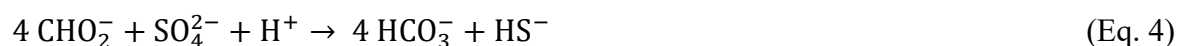


Figure 8.3 Results of the ABA test. According to Quebec's regulation D019 (dashed lines), red zone is potentially acid-generating and green zone is non-acid-generating. Numbers refer to the sample residues (1 = PBR1-In, 2 = PBR1-Out, 3 = WA-In, 4 = WA-Out, 5 = PBR2-In, 6 = PBR2-Out)

8.4.2 Mineralogy of residues

The XRD patterns for PBR1, WA and PBR2 residues are presented in Figure F4 to Figure F6. The presence of non-negligible content of amorphous solids phases and the high content of organic matter made mineralogical identification by XRD complex to perform, especially for WA and PBR2 residues. Indeed, the shape of the XRD backgrounds and broad hump features, induced by

a lack of clear diffraction, were observed in the baseline of these residues (Figure F5 and Figure F6, respectively). A summary of the minerals identified by XRD are listed in the Table 8.2. Overall, the identified peaks mainly corresponded to the presence of silicates (quartz, albite, chlorite, muscovite and actinolite), sulfates (gypsum) and carbonates (calcite and dolomite). However, sulfide minerals were not detected in the residues from PBR1 (In & Out) and PBR2 (In & Out), even though their presence was predicted by geochemical modeling (Jouini et al., 2019c). These findings could partially be explained by the fast weathering of these newly formed sulfides during AMD treatment as well as high heterogeneity of residues (composed of sand, chicken manure, calcite, wood chips and compost). In addition, the presence of silicates and calcite in all the residues originated from the substrates themselves. However, the dolomite in PBR1 probably has a secondary origin: the dissolution of calcite under anaerobic conditions in the presence of sulphate-reducing bacteria mediation (Vasconcelos et al., 1995). Indeed, dolomite precipitation was reported under high alkalinity and high Mg^{+2}/Ca^{+2} ratio, at 25°C, through sulfate-reducing bacteria (SRB) activity (Van Lith et al., 2003) via the following reactions:



The main processes include sulfate reduction, pH and alkalinity increase, concentration of Mg^{2+} and Ca^{2+} on SRB cell surface and, finally, dolomite precipitation (Van Lith et al., 2003).

Table 8.2 Mineral identification using XRD for PBR1, WA and PBR2 residues

Mineral		Chemical formula	PBR1	WA	PBR2
Carbonates	Calcite	CaCO_3	x	x	x
	Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	x	x	
Sulfates	Gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	x	x	x
Silicates	Quartz	SiO_2	x	x	x
	Albite	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	x	x	x
	Chlorite	$(\text{Mg,Fe,Al})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	x		x
	Muscovite	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH,F})_2$	x	x	x
	Actinolite	$\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe}^{2+})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	x	x	x

Fitting peaks observed in the high resolution XPS spectra of the Fe 2p (Figure 8.4 and Figure F7 to Figure F9) suggested the presence of Fe-oxyhydroxides in the form of hematite (Fe_2O_3), goethite [$\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$] and magnetite ($\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$). In addition, Fe-sulfides peaks (e.g. 707.5 eV that

corresponds to pyrite) were not detected, probably because of their rapid oxidation while exposed to water and oxygen. These findings were consistent with XRD results. Moreover, the S2p signal (Figure 8.4 and Figure F8) showed two peaks for WA and PBR2 residues that confirmed the presence of sulfates (e.g. gypsum) and native or organic sulfide (including thiols). The native sulfur, which was previously reported during AMD treatment, resulted from the oxidation of H₂S produced during the activity of sulphate-reducing bacteria (Jouini et al., 2019a). However, only sulfates were found in PBR1 residues. The Al 2p signal (Figure F7 to Figure F9) suggested the presence of gibbsite Al(OH)₃ in all residues, as predicted by geochemical modelling (Jouini et al., 2019c). Finally, the adventitious C 1s signal (Figure F7 to Figure F9) mostly corresponded to the presence of a hydrocarbon line C_xH_y including carbonyl, ether and carboxyl groups resulting from organic matter and C=O line from carbonate minerals (e.g. calcite).

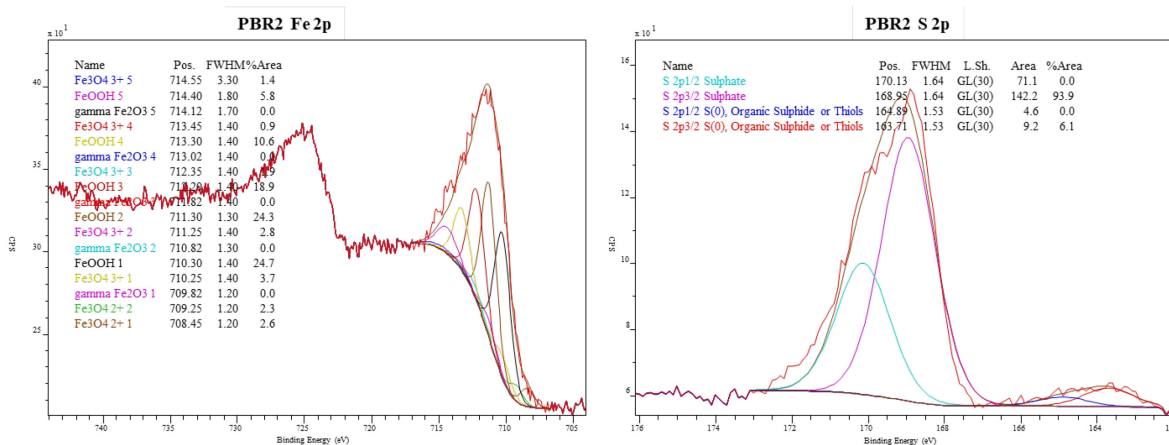


Figure 8.4 High-resolution XPS spectra of PBR2 residues for Fe and S

8.4.3 Toxicity characteristic leaching procedure test

The results of the TCLP test showed that the final average pH levels of leachates for all samples were slightly acidic (5.4–6.2) (Table F2). Furthermore, depending on the elemental content and mineral forms, metals leached differently from all the residues and their concentrations did not exceed the regulation limits of T1-AII, TCLP and LDR (Table F2). However, when the SWQC are considered, some metal (e.g. Fe, Ni, Zn, etc.) concentrations were above the fixed limits. Although high metal contents (e.g. Ba, Ni, Zn > soil criterion A; Table F1) were found in the residues, their concentrations were relatively low under the TCLP test compared to the aforementioned regulation limits. Indeed, since the static test is conducted under saturated conditions, it promotes the

dissolution of secondary minerals (e.g. oxy-hydroxides) without taking into account the oxidation of some minerals (e.g. sulfides) and neutralization processes (e.g. dissolution of carbonates) that may naturally occur under oxic conditions, which could largely influence the potential leaching of contaminants.

For leachates from PBR1 (In & Out) residues, concentrations of Fe, Ni and Zn were above the SWQC limits (Table F2). The Fe concentration in PBR1-In was 182-fold higher than in PBR1-Out and exceeded the SWQC (e.g. ~230 times for PBR1-In). The presence of Fe (II) could probably explain these findings because it is more mobile than Fe (III) at pH range 5 to 6 (Cravotta, 2008). In addition, Al concentration from the leachates of PBR1-In residues was higher than the SWQC, whereas it did not exceed the same criterion in leachates from PBR1-Out residues (Table F2). Unlike Al, high Mn leaching was observed from PBR1-Out, and exceeded the SWQC compared to PBR1-In (Table F2). Consequently, once subjected to weathering, Al, Fe, Mn, Ni and Zn could potentially be mobilized from PBR1-In, while Fe, Ni and Zn could potentially be mobilized in PBR1-Out.

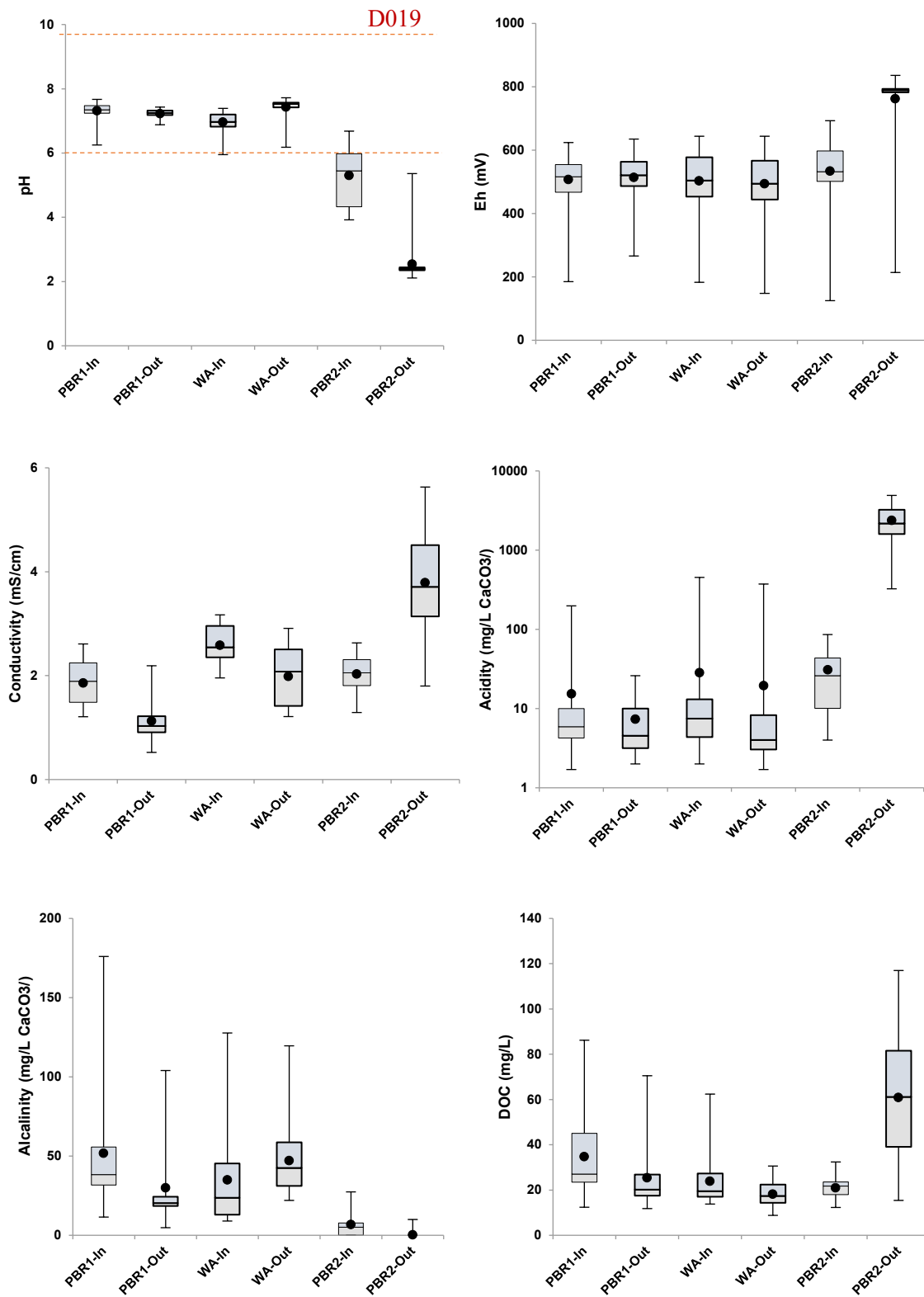
For leachates from WA (In & Out) residues, almost no variation of Al, Ca and Fe was observed between the inlet and the outlet of the unit. However, Ba and Ni concentrations were up to ~1.5 and ~3.75 times as high in WA-In compared to WA-Out, respectively. Conversely, Zn and Mn concentrations were up to ~1.3 and ~1.6 times as high in WA-Out compared to WA-In, respectively. Furthermore, low Cu and Cr concentrations were leached for WA-Out, which not exceed the SWQC. Overall, Al, Mn, Ni and Zn could potentially be mobilized from WA (In & Out) residues.

For the PBR2 unit, Al, Ba, Mn and Zn were higher leached from PBR2-In residues relative to PBR2-Out, and their concentrations were above the SWQC (Table F2). In PBR2-Out, higher concentrations of Fe and Ni, as well as lower concentration of Ca, were found relative to the PBR2-In. At the same time, concentrations of Fe and Ni from PBR2-Out significantly exceeded the SWQC (Table F2). Low Cu concentrations, which did not exceed the previously mentioned limit, were leached from PBR2-In. Therefore, once exposed to atmospheric conditions, Al, Ba, Fe, Mn, Ni and Zn could potentially be mobilized from the PBR2-In residues, while Fe, Ni and Zn could potentially be mobilized from PBR2-Out.

8.4.4 Environmental behavior of residues under wetting/drying cycles in column tests

8.4.4.1 pH, Eh, conductivity, acidity, alkalinity, Fe (II) and DOC

Except for leachates from PBR2 (In & Out), pH in leachates from the remaining residues (Figure 8.5) were neutral and complied with the Quebec discharge criteria (6–9.5; dashed red lines in Figure 8.5) (MDDELCC, 2012). The exhaustion of residual neutralizing agents (e.g. calcite) in PBR2 (In & Out) residues probably explains these findings (Figure 8.5). In addition, Fe (II) concentrations were relatively high (mean 18.4 mg/L) in PBR2-Out leachates. Ferrous iron is known as acidogenic when it is oxidized into ferric iron Fe (III), which is hydrolyzed to ferric hydroxide $\text{Fe}(\text{OH})_3$ by releasing 3 $[\text{H}^+]$ (Nordstrom et al., 2015). Results were consistent with low pH (average pH=2.5) in the leachate from PBR2-Out residues. Overall, these findings confirm the results of static tests where PBR2 (In & Out) residues were considered potentially acid generating. Moreover, Eh were relatively high (495–762 mV) in all leachates, which suggests oxidizing conditions. The EC was also higher in leachates of PBR2-Out residues, where the third quartile was more than 5.7 mS/cm, as an indication of greater metal and anion contents (Figure 8.5). Indeed, high Fe^{2+} , DOC, sulfates and metal concentrations from PBR2-Out residues (Figure 8.5 and Figure 8.6) could explain these findings. High acidity load (~ 2400 mg/L CaCO_3) was found in the leachates from PBR2-Out residues, while almost no alkalinity was detected. These results are well correlated with pH tendency. Moreover, alkalinity from PBR1 (In & Out) and WA (In & Out) were slightly high (30–52 mg/L CaCO_3), an indication of the dissolution of the residual carbonates in these residues. Furthermore, the DOC concentration was 2 to 3 times higher in PBR2-Out residues than in the other residues. Organic matter decomposition may explain these results.



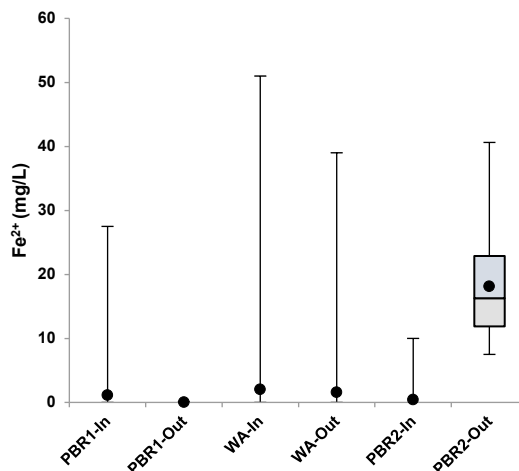


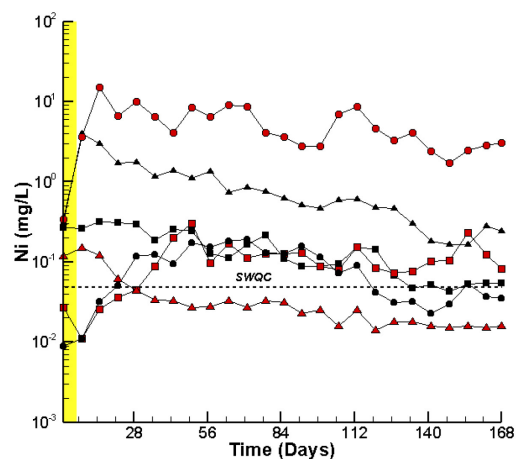
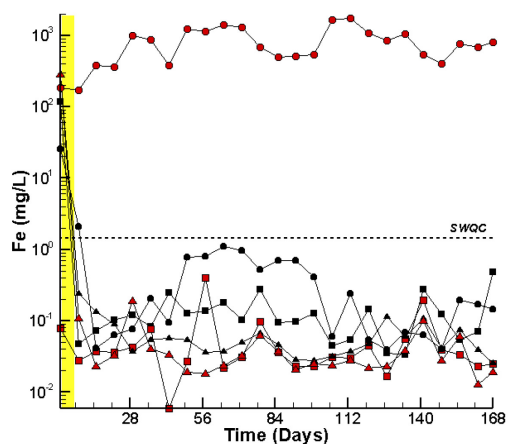
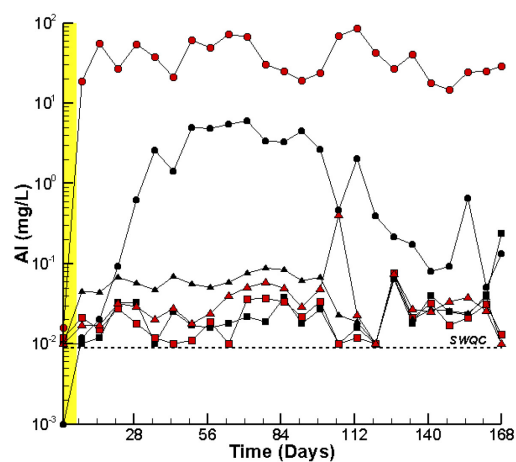
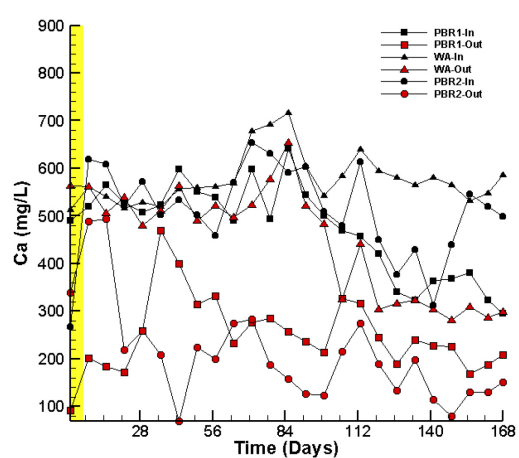
Figure 8.5 Box and whisker plots of pH, Eh, conductivity, acidity, alkalinity, Fe^{2+} and DOC (minimum, 25% percentile, mean, 75% percentile, maximum) measured in the leachates during the kinetic test

8.4.4.2 Release of metals and sulfates

Metal concentrations in leachates were compared to the SWQC for As, Al, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Ni, Sr, Pb and Zn (Figure 8.6 and Table F3). For all studied residues, high metal and sulfate concentrations were leached at the beginning of the kinetic test (yellow background in Figure 8.6). Indeed, untreated or partially treated Fe-AMD may already be present in pore water and, in this case, was drained during the first flushes. These results suggest that the first contact of residues with rainwater could be unsafe and exceed regulation limits for several metals (As, Co, Cr, Cu, Fe, Mn and Pb) (Figure 8.6 and Table F3).

The kinetic test showed that PBR2-Out residues were the most reactive, followed by PBR2-In residues. High Fe concentrations (100–1000 mg/L) were found from the PBR2-Out residues, which were well above the SWQC (Figure 8.6). This result could be explained by the oxidation of the newly formed sulfidic minerals, which would also be consistent with sulfates release and the subsequent release of Fe. Indeed, sulfate concentrations in PBR2-Out leachates were higher (1500–6000 mg/L) than leachates from all other residues. For the remaining residues, Fe release was only high at the beginning of the test, and it remained low and stable (< SWQC) for the rest of the experiment. Despite the high Fe content in WA (72.6–76.4 g/kg) and PBR2-Out (87.0 g/kg) residues, Fe release in the leachates of WA-In and WA-Out was very low (< 1.3 mg/L) compared

to PBR2-Out (100–1000 mg/L). Newly formed Fe-based minerals (e.g. sulfides or oxy-hydroxides) that largely control Fe mobility could probably explain these findings. Moreover, Ca leaching was relatively high in all residues—an indication of the dissolution of neutralizing Ca-bearing minerals (e.g. calcite and dolomite) to neutralize acidity. Notably, Ca concentrations from PBR2-Out residues were the lowest—an indication of calcite depletion that is consistent with low IC% (0.45%, Table F1). Al was highly leached from all residues (> SWQC; Figure 8.6), especially from PBR2-Out residues. The Al concentrations were up to 20 times higher in leachates from PBR2-Out residues than from PBR1-Out residues. The tendency of Al leaching was consistent with K (Table F3), as an indication of silicate dissolution (i.e. chlorite, albite, muscovite and amphibole). The high concentrations of Fe and Al from PBR2 (In & Out) residues are probably due to the dissolution of Fe and Al oxy-hydroxides.



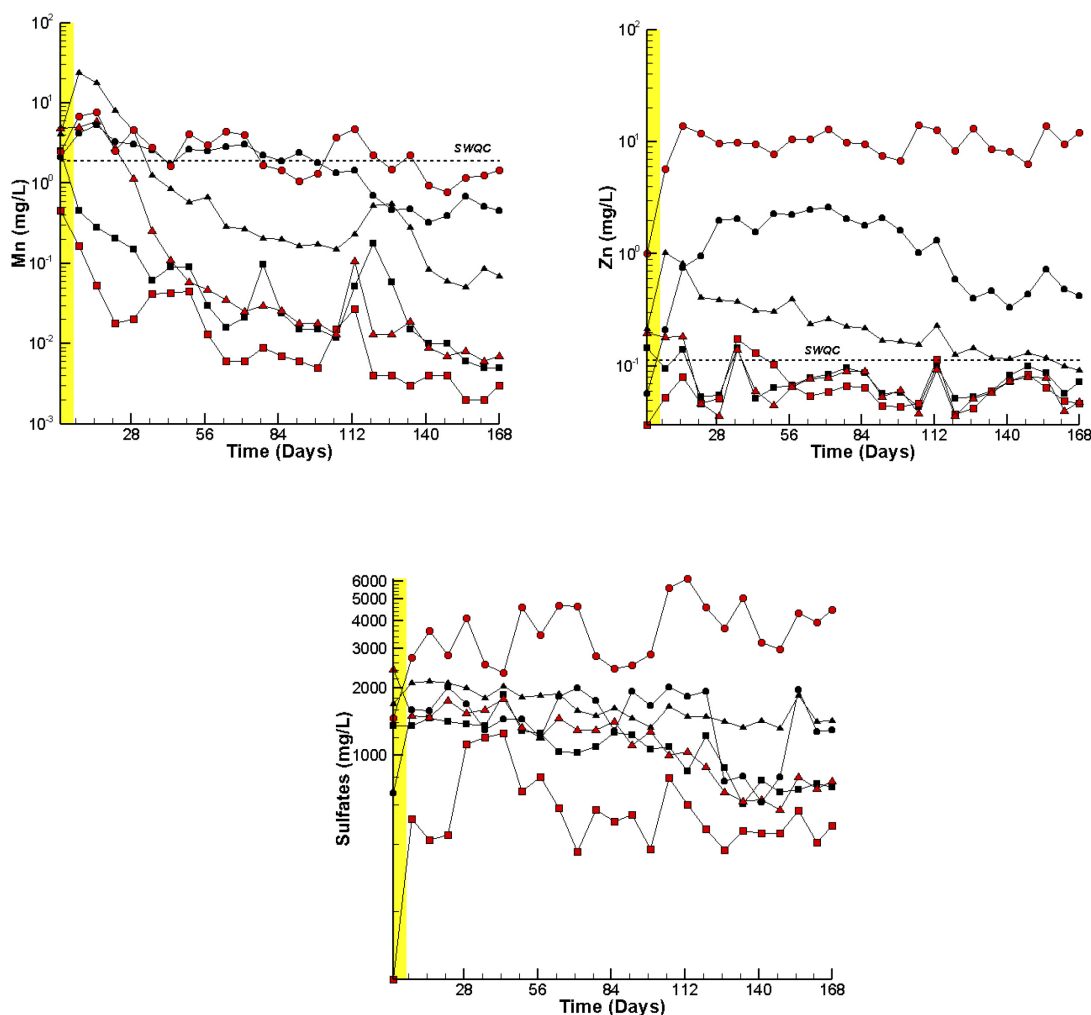


Figure 8.6 Evolution of chemical elements (Ca, Al, Fe, Mn, Ni, Zn and sulfates) in leachates from the kinetic test on PBR1-In, PBR1-Out, WA-In, WA-Out, PBR2-In and PBR2-Out

Although Ni content was low in WA-In (0.12 g/kg) and below the detection limit in all the remaining residues (<0.005 g/kg), high concentrations that exceeded the SWQC limits were found from all residues under kinetic tests. However, the Ni concentrations decreased slightly in the leachates of WA-Out and remained < the SWQC limits. The Mn was highly leached at the beginning of the test (< 28 days), while its concentration in WA-In residues was up to 81 times higher relative to PBR1-Out residues. The PBR2-Out residues had the highest Zn leaching among all the residues. The concentrations of Zn from WA-In and PBR2 (In & Out) residues exceeded the SWQC, whereas they sporadically exceeded the limit for the other residues (Figure 8.6). Similar to Ni, the Zn content was low in PBR2 residues (0.06–0.13 g/kg), but its concentration was

relatively high (> 0.12 mg/L), especially in the leachates from PRB2-Out. Low pH pore water from PBR2-Out (~ 2.5) could probably account for this behavior.

Pore water quality (mg/L) during over 170-d period of the kinetic testing showed that concentrations of heavy metals (Co, Cr, Cu, Pb) from PBR2-Out residues exceeded the SWQC (Table F3). Likewise, WA-In showed high Co, Cr and Cu concentrations that did not satisfy the criteria. By contrast, in the cases of PBR1-Out, WA-Out and PBR2-In column tests, only Cu concentrations were above the SWQC. For PBR1-In residues, in addition to Cu, non-negligible As concentrations were observed and exceeded the same aforementioned criterion. Overall, these findings suggest that neutral mine drainage (NMD) could be generated from PBR1 (In & Out) and WA (In & Out) residues, whereas newly formed AMD could be generated from PBR2 (In & Out) residues.

The depletion rates (coefficient of determination R^2) corresponding to each residue estimated for some metals (Ca, Fe, Ni, Mn and Zn) and S releases are summarized in Table F4. Results confirmed that PBR2-Out had the greatest reactivity consistently with low pH values that enhance mineral dissolution and subsequent metal release. Indeed, after ~ 3 years, Fe, Ni, Mn, Zn and S would be completely leached out from PBR2-Out residues. Likewise, for the PBR2-In residues, except for some metals (Fe, Ni, Mn and Zn) and S, the complete leach-out would take about 6 years. Moreover, for PBR1-In residues, S depletion was 5 times shorter than Ca, whereas Mn depletion was approximately 7 times longer than Zn. For PBR1-Out residues, depletion times for metals and S were longer compared to PBR1-In residues. In addition, except for S, metal depletion from WA-Out residues was longer than that from WA-In residues.

8.4.5 Static vs kinetic behavior of contaminants and classification of residues

Based on static test results and according to D019 criteria, none of the residues, except for PBR1-Out residues, were classified as low risk because one or more metal content exceeded the soil criterion A (Table 8.3). Following USEPA guidelines, no metal concentration in TCLP leachates exceeded TCLP limits. Thus, all residues were classified as non-hazardous waste; a co-disposal with municipal waste could be a storage option. Since metal concentrations in the leachate of TCLP obeyed the LDR, landfill disposal could be considered for all residues without any pre-treatment. None of the residues were classified as high risk according to D019 since their metal concentrations did not exceed the limits (Table 8.3). Based on SPRCSP, because PBR1-Out residues were

classified as low risk, they could be reused without any restriction (i.e. for agriculture, residential, institutional, commercial and industrial uses) (Beaulieu, 2019). Finally, because metal content in PBR1-In and WA-Out were $<$ soil criteria B and C, these residues could be reused in residential, institutional, commercial and industrial areas or eliminated in a technical landfill, a trench landfill and a construction or demolition debris landfill (Environment Quality Act, 2005). Conversely, as Ni content in WA-Out $>$ soil criteria B but $<$ soil criteria C, these residues are restricted to commercial and industrial uses only (e.g. backfill material). In its classifications, SPRCSP does not consider some metals (e.g. Al and Fe) present in high content in all residues. Therefore, valorization of these residues must be considered very carefully.

Considering the SWQC, discrepancies in the classification and potential management of the residues were noted. The PBR1-In residues were leachable for Al, Fe, Ni and Zn, while PBR1-Out residues were leachable for Fe, Mn, Ni and Zn (Table 8.3). Likewise, WA (In & Out) residues were leachable for Al, Mn, Ni and Zn (Table 8.3). The PBR2-In residues were considered leachable for Al, Ba, Fe, Ni and Zn, while PBR2-Out were leachable for Fe, Ni and Zn (Table 8.3). Thus, according to the SWQC, all residues should be treated before their disposal into the environment to limit the risk of further contamination. The SWQC and the USEPA regulations (TCLP and LDR) or the SPRCSP were inconsistent, since these latter consider only regulated metal concentrations (e.g. Cd, Cr) not present in the studied residues. Based on kinetic test results, residues from PBR2 (In & Out) generate a newly formed AMD with high metals (e.g. Fe, Zn, Al, Mn, Ni, etc.) and sulfates, while PBR1 (In & Out) and WA (In & Out) residues generate NMD with high metal (e.g. Al, Ni, Mn, Zn, etc.) concentrations (Table 8.3). Based on static and kinetic tests, all residues could be managed as follows: (1) They could be left in their origin place, but must be treated to neutralize their acidogenic potential [e.g. for PBR2 (In & Out) residues] by adding an alkaline product or undergoing solidification/stabilization; (2) and/or they could be excavated and subsequently disposed of in a contaminated soil burial site (Environment Quality Act, 2005).

Based on static and kinetic tests, all residues could be managed as follows: (1) They could be left in their origin place, but must be treated to neutralize their acidogenic potential [e.g. for PBR2 (In & Out) residues] by adding an alkaline product or undergoing solidification/stabilization; (2) and/or they could be excavated and subsequently disposed of in a contaminated soil burial site (Environment Quality Act, 2005).

Table 8.3 Summary of exceeding criteria and classification of residues

Residues	Static test									Kinetic test		Classification			
	Acid generation potential	Extractable Metals			TCLP			LDR ³	Acid ?	>SWQC	High risk?	Hazardous?	Leachable ?	AMD/NMD?	
		> A*	> B*	> C*	>SWQC ¹	T1-AII ²	TCLP								
PBR1	In	No	Ba, Cr	None	None	Al, Fe, Ni, Zn	None	None	None	No	Al, As, Ni, Zn, Cu	No	No	Yes	NMD
	Out	No	None	None	None	Fe, Mn, Ni, Zn	None	None	None	No	Al, Ni, Zn, Cu	No	No	Yes	NMD
WA	In	No	Ba, Cu, Ni, Zn	Ni	None	Al, Mn, Ni, Zn	None	None	None	No	Al, Co, Cr, Cu, Ni, Mn, Zn	No	No	Yes	NMD
	Out	No	Ba, Cu, Zn	None	None	Al, Mn, Ni, Zn	None	None	None	No	Al, Cu, Ni, Mn, Zn	No	No	Yes	NMD
PBR2	In	Yes	Ba, Zn	None	None	Al, Ba, Fe, Mn, Ni, Zn	None	None	None	Yes	Al, Cu, Mn, Ni, Zn	No	No	Yes	AMD
	Out	Yes	Ba	None	None	Fe, Ni, Zn	None	None	None	Yes	Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn	No	No	Yes	AMD

* A, B and C criteria according to SPRCSP
¹ Surface water quality criteria at 91.6 mg/L CaCO₃ of water hardness
² Annex II (T1-AII) of the D019 (MDELCC, 2012)
³ Landfill disposal restrictions (USEPA, 2019)
NMD: Neutral Mine Drainage
AMD: Acid Mine Drainage

8.5 Conclusion

The environmental behavior of post-treatment AMD residues from a field system was assessed. Main results showed Fe oxides (hematite and magnetite) and oxyhydroxides (goethite), while S was either native or organic. Based on TCLP results, and according to USEPA and D019 regulations, all residues were not considered high risk or hazardous waste; thus, they could be disposed of in landfills or co-disposed with municipal waste. According to SPRCSP, PBR1 (In & Out) and WA (In & Out) residues could be considered valuable resources and reused to offset rising demand for clean materials from natural environments (e.g. to fill excavation). However, according to the SWQC, all residues were classified as leachable. Similarly, the kinetic tests showed that NMD could be generated from PBR1 (In & Out) and WA (In & Out) residues while newly formed AMD could be generated from PBR2 (In & Out) residues under weathering conditions. Overall, results obtained after the kinetic test revealed that metals were potentially mobilized from all residues, after they were exposed to oxidizing conditions and in the presence of water. Therefore, stabilization/solidification is deemed mandatory for all residues prior to their storage or reuse, under oxic conditions and in the presence of water, to prevent further metal release.

Acknowledgements

This study was funded by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), Canada Research Chairs Program, Fonds de Recherche du Québec – Nature et Technologies (FRQNT, Québec’s Research Funds – Nature and Technologies) and the industrial partners of RIME UQAT-Polytechnique Montreal: Agnico Eagle, Canadian Malartic Mine, Iamgold, Raglan Mine-Glencore, Newmont Goldcorp and Rio Tinto. The authors gratefully acknowledge the assistance of Dr. Mark C. Biesinger during mineralogy analysis.

References

- ASTM (American Society for Testing and Materials), 1998. D5744-96, standard test method for accelerated weathering of solid materials using a modified humidity cell. Annual book of ASTM standards, 11 (04), 259–271.
- Beaulieu, M., 2019. Intervention guide - Soil protection and remediation of contaminated land. Quebec, Ministry of the Environment and the Fight against Climate Change (in French), 280 p. <http://www.environnement.gouv.qc.ca/sol/terrains/guide-intervention/guide-intervention-protection-rehab.pdf> (last access: October 30, 2019).
- Benzaazoua, M., Bussière, B., Dagenais, A.M., Archambault, M., 2004. Kinetic tests comparison and interpretation for prediction of the Joutel tailings acid generation potential. Environ. Geol. 46, 1086–1101.
- Bouzahzah, H., Benzaazoua, M., Bussière, B., Plante, B., 2014. Prediction of acid mine drainage: Importance of mineralogy and the test protocols for static and kinetic tests. Mine Water. Environ. 33(1), 54–65.
- Bussière, B., Potvin, R., Dagenais, A-M., Aubertin, M., Maqsoud, A., Cyr, J., 2009. Restauration du site minier Lorraine, Latulipe, Québec : Résultats de 10 ans de suivi. Déchets- Revue Francophone d'Écologie Ind. 54, 49–64 (in French).
- Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec (CEAEQ), 2014. Détermination du pouvoir neutralisant, du potentiel de génération d'acide et du potentiel acidogène d'un solide. Méthode MA. 110 - ACISOL 1.0, Rév. 4. <http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA110Acisol10.pdf> (last access: October 30, 2019).
- Cravotta, C.A., 2008. Dissolved metals and associated constituents in abandoned coal-mine discharges, Pennsylvania, USA. Part 2: Geochemical controls on constituent concentrations. App. Geochem. 23(2), 203–226.
- Environment Quality Act, 2005. Chapter Q-2, r. 19. Regulation respecting the landfilling and incineration of residual materials. <http://legisquebec.gouv.qc.ca/en/ShowDoc/cr/Q-2,%20r.%2019> (last access: October 30, 2019).

- Fernando, W.A.M., Ilankoon, I.M.S.K., Syed, T.H., Yellishetty, M., 2018. Challenges and opportunities in the removal of sulphate ions in contaminated mine water: A review. *Miner. Eng.* 117, 74–90.
- Genty, T., Neculita, C.M., Bussière, B., Zagury, G.J., 2012a. Environmental behaviour of sulphate-reducing passive bioreactor mixture. In: *Proc. of the 9th ICARD*, Ottawa, ON, Canada, May 20–26.
- Genty, T., Bussière, B., Benzaazoua, M., Zagury, G.J., 2012b. Capacity of wood ash filters to remove iron from acid mine drainage: assessment of retention mechanism. *Mine Water Environ.* 31, 273–286.
- Genty, T., Bussière, B., Paradis, M., Neculita, C.M., 2016. Passive biochemical treatment of ferrous mine drainage: Lorraine mine site, Northern Quebec, Canada. In: *Proc. of the IMWA*, Leipzig, Germany, July 11–15.
- Jong, T., Parry, D., 2005. Evaluation of the stability of arsenic immobilized by microbial sulfate reduction using TCLP extractions and long-term leaching techniques. *Chemosphere* 60, 254–265.
- Jouini, M., Rakotonimaro, T.V., Neculita, C.M., Genty, T., Benzaazoua, M., 2019a. Stability of metal-rich residues from laboratory multi-step treatment system for ferrous acid mine drainage. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26, 35588–35601.
- Jouini, M., Rakotonimaro, T.V., Neculita, C.M., Genty, T., Benzaazoua, M., 2019b. Prediction of the environmental behavior of residues from the passive treatment of acid mine drainage. *Appl. Geochem.* 110, 104421.
- Jouini, M., Neculita, C.M., Genty, T., Benzaazoua, M., 2019c. Environmental assessment of residues from multi-step passive treatment of Fe-AMD: Field case study of the Lorraine mine site, QC, Canada. In: *Proc. of the Tailings and Mine Waste*, Vancouver, BC, Canada, November 17–20.
- Kousi, P., Remoundaki, E., Hatzikioseyan, A., Korkovelou, V., Tsezos, M., 2018. Fractionation and leachability of Fe, Zn, Cu and Ni in the sludge from a sulphate-reducing bioreactor treating metal-bearing wastewater. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25(36), 35883–35894.

- Macías, F., Caraballo, M.A., Nieto, J.M., 2012. Environmental assessment and management of metal-rich wastes generated in acid mine drainage passive remediation systems. *J. Hazard. Mater.* 229–230, 107–114.
- Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et Lutte Contre les Changements Climatiques (MDDELCC), 2012. Directive 019 sur l'industrie minière. Direction des politiques de l'eau, Service des eaux industrielles. Envirodoq: ENV/2005/0120. Dépôt Légal - Bibliothèque et Archives nationales du Québec, QC, Canada, 105 p.
- Neculita, C.M., Zagury, G.J., Bussière, B., 2008. Effectiveness of sulfate reducing passive bioreactors for treating highly contaminated acid mine drainage: II. Metal removal mechanisms and potential mobility. *Appl. Geochem.* 23, 3545–3560.
- Nordstrom, K., Blowes, D.W., Ptacek, C.J., 2015. Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: an update. *Appl. Geochem.* 57, 3–16.
- Rakotonimaro, T.V., Neculita, C.M., Bussière, B., Genty, T., Zagury, G.J., 2018. Performance assessment of laboratory and field-scale multi-step passive treatment of iron-rich acid mine drainage for design improvement. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25(18), 17575–17589.
- Simonton, S., Dimsha, M., Thomson, B., Barton, L.L., Cathey, G., 2000. Long-term stability of metals immobilized by microbial reduction. In: *Proc. of the Conference on Hazardous Waste Research: Environmental Challenges and Solutions to Resource Development, Production and Use*, Southeast Denver, CO, USA, May 23–25.
- Skousen, J., Zipper, C.E., Rose, A., Ziemkiewicz, P.F., Nairn, R., McDonald, L.M., Kleinmann, R.L., 2017. Review of passive systems for acid mine drainage treatment. *Mine Water Environ.* 36 (1), 133–153.
- US Environmental Protection Agency (USEPA), 1992. Method 1311: toxicity characteristic leaching procedure, SW-846: Test methods for evaluating solid waste - Physical/Chemical Methods. Washington, D.C. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/1311.pdf> (last access: October 30, 2019).
- USEPA, 2019. Land disposal restrictions, rules and regulations. <https://www.epa.gov/hw/land-disposal-restrictions-hazardous-waste> (last access: October 30, 2019).

- Van Lith, Y., Warthmann, R., Vasconcelos, C., McKenzie, J.A., 2003. Sulphate-reducing bacteria induce low-temperature Ca-dolomite and high Mg-calcite formation. *Geobiology* 1, 71–79.
- Vasconcelos, C., McKenzie, J.A., Bernasconi, S., Grujic, D., Tiens, A.J., 1995. Microbial mediation as a possible mechanism for natural dolomite formation at low temperatures. *Nature* 377, 220–222.

CHAPITRE 9 ARTICLE 6 - PERFORMANCES OF STABILIZATION/SOLIDIFICATION PROCESS OF ACID MINE DRAINAGE PASSIVE TREATMENT RESIDUES: ASSESSMENT OF THE ENVIRONMENTAL AND MECHANICAL BEHAVIORS⁶

Ce chapitre a été soumis pour publication potentielle dans la revue *Journal of Environmental Management*.

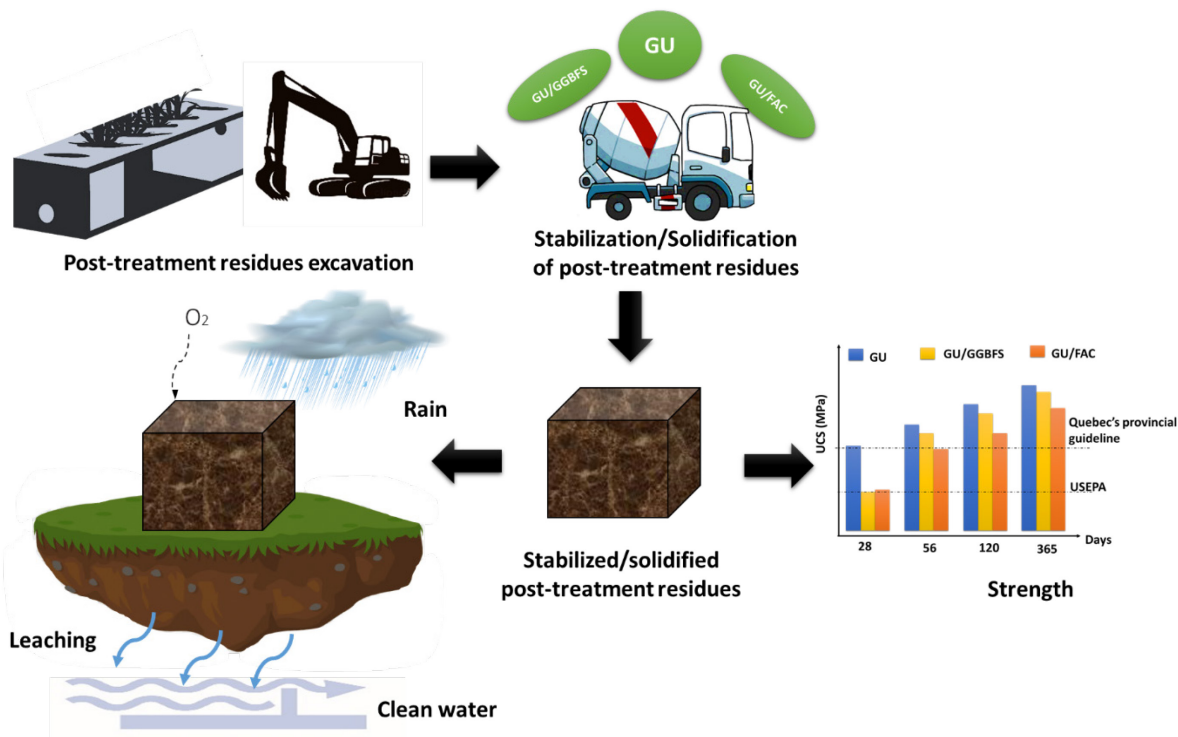
9.1 Abstract

AMD passive treatment residues have inconsistent chemical stability and could generate contaminated drainage. Stabilization/solidification (S/S) prevents contaminants leaching. Residues were collected from a tri-step AMD field passive treatment system, operated for 6 years at the reclaimed Lorraine mine site, QC, Canada. General Use Portland cement (GU), blended binders based on GU with pozzolanic additives (ground granulated blast furnace slag - GGBFS), and fly ash type C (FAC) were used as hydraulic binders, in proportions (w/w %) of 100GU, 20GU/80GGBFS and 50GU/50FAC, respectively. Residues were mixed with wood ash (35%) and sand (25%), while reference samples (100% sand) were also prepared. Prior to S/S, materials were characterized. S/S effectiveness was assessed mineralogically and mechanically (unconfined compressive strength; UCS) and environmental behaviors assessment (static vs semi-dynamic leaching tests). UCS results showed strength increase with age. At 56 days, GU- and GU/GGBFS satisfied Quebec's strength requirements for landfill disposal, but not GU/FAC, while all samples satisfied USEPA. The semi-dynamic test showed that all elements can be immobilized successfully in GU- and GU/GGBFS. The GU binder had the best stabilizing performance. Based on USEPA requirements, S/S treatment using GU, GGBFS and FAC can be also considered for landfill disposal of AMD passive treatment residues.

⁶ Jouini, M., Benzaazoua, M., Neculita, C.M., Genty, T., 2019. Performances of stabilization/solidification process of acid mine drainage passive treatment residues: Assessment of the environmental and mechanical behaviors. *Journal of Environmental Management* (en évaluation).

Keywords: Mine waste, stabilization/solidification, alternative binders, leaching, sludge management.

Graphical abstract



Highlights

- S/S of post-treatment residues from acid mine drainage using hydraulic binders was evaluated.
- The potential reuse of industrial wastes (GGBFS and FAC) combined with GU to avoid metals mobility was investigated.
- Metals were successfully immobilized due to the formation of stable C-S-H gels.
- Compressive strength was high in GU samples compared to blended binders.
- Stabilized post-treatment residues were classified as non-hazardous, following USEPA regulations, and can be considered safe for landfill disposal.

9.2 Introduction

Although mining activities have contributed significantly to global economic development, the mining industry produces large amounts of solid (e.g. waste rock, tailings, sludge), liquid (e.g. mine drainage, process water) and gases (e.g. CO_x, NO_x, SO₂) that have serious environmental impacts. Acid mine drainage (AMD) can be generated from active and closed mine sites when mine waste is exposed to weathering conditions (air and water) in the absence of control measures. In abandoned mine sites, passive treatment systems, which are pseudo-natural attenuation processes, are preferred to treat AMD because they offer the possibility of reusing low-cost materials (e.g. industrial waste), consume less energy, improve water quality and produce more stable sludge (Rakotonimaro et al., 2018). Depending on the AMD quality and the treatment technology (chemical and/or biochemical), passive treatment systems generate varying amounts of metal-rich residues (Jong and Parry, 2005; Macías et al., 2012; Jouini et al., 2019a; 2019b). In several cases, these metal-rich residues exhibit an inconsistent stability and could generate further contaminated drainage if they are not properly managed (Macías et al., 2012; Kousi et al., 2018; Jouini et al., 2019a; 2019b). Therefore, residues from AMD passive treatment systems have to be carefully handled to prevent the release of contaminants.

When excavated, metal-rich residues undergo natural weathering, which leads to mineral dissolution, contaminants (e.g. metals and sulfates) are released into the environment. To comply with industry regulations, which are becoming more restrictive, post-treatment residues must be properly managed. Thus, treatment of these residues could be considered prior to their disposal (e.g. dumping in landfills) or for further valorization (e.g. reuse in constructions, roads, backfills etc.).

To date, stabilization techniques have been commonly used to manage an extensive range of contaminated media, including municipal waste (Bureau et al., 2012), sewage sludge (Samara et al., 2017), tannery sludge (Varitis et al., 2017), dredged sediments (Couvidat et al., 2016a; 2016b), to reduce the availability or the potential mobility of metals (e.g. As, Cr, Cd, Hg, Pb, Se, etc.) and organic contaminants (hydrocarbons, benzenes, asbestos, polycyclic aromatic hydrocarbons, etc.) (Bates and Hills, 2015). The main goal of stabilization techniques is to immobilize pollutants thermally using vitrification or by adding external chemical agents into the contaminated medium to convert the mobile pollutant fractions into insoluble precipitates or by the interaction (e.g.

sorption, ion substitution etc.) between the contaminant and the chemical agents (Liu et al., 2018). The stabilization/solidification (S/S) treatment process does not aim to remove contaminants but rather to immobilize them and confine them chemically (e.g. stabilization) to reduce their solubility, and physically (e.g. encapsulation) in a monolithic low-permeability matrix that will reduce the contaminant diffusion phenomena (Liu et al., 2018). Consequently, the mobility of contaminants in pore water is significantly reduced, which minimizes their potential transport and release to the environment.

Most S/S treatment processes use General Use Portland cement (GU) as the hydraulic binder. However, due to an increased demand for GU as well as increased costs (e.g. energy, transport, etc.) and its environmental impact (e.g. high CO₂ emission during its production), the industry is looking to alternative low-cost materials or supplementary cementitious materials. Indeed, cement kiln dusts, quick and hydrated limes, lime kiln dusts, or a combination of GU with pozzolans or mineral additives such as fly ash (FA), ground granulated blast furnace slag (GGBFS), silica fume, etc. have also been widely investigated during S/S treatment (Chen et al., 2009; Peyronnard et al., 2009). Notably, pozzolanic materials are unable to react alone with water without an alkaline activator (e.g. GU, lime or soda). Overall, the GU/GGBFS binder is used to provide protection against sulfate attack and to develop good mechanical resistance, while the GU/FA binder is often used to improve resistance (Benzaazoua et al., 2004). In general, many factors can influence the efficiency of S/S treatment process, such as the presence of organic matter, the type of the binder, waste/binder and water/binder ratio, the initial pore water quality, the mineralogy of the material to be treated and so on (Malviya and Chaudhary, 2004).

Globally, more than 70% of wood ashes from biomass thermal energy plants are disposed in landfills (Chowdhury et al., 2015). In addition to their high volume and disposal costs, wood ashes contain fine particles that could be potentially hazardous because they can be transported to nearby surface water and groundwater and leach toxic elements (Chowdhury et al., 2015). To limit the environmental impacts of wood ash, previous studies tested its potential reuse in the manufacturing of several materials (Chowdhury et al., 2015; Stolz et al., 2019). Therefore, using wood ashes in S/S is a way to manage them more sustainably by not only valorizing them but also decreasing their disposal-related costs and limiting their environmental impacts.

Unlike disposal in landfills, treatment with S/S is a part of the principle of sustainable development and responsible management of contaminated waste materials because it decreases the solidified waste volume, expands the life span of landfill site and allows safe valorization of waste on site. To the authors' knowledge, no studies have yet evaluated the S/S treatment of AMD post-treatment residues as a management option. The present study is a continuation of previous ones where AMD post-treatment residues were identified as reactive because they generated contaminated acid and neutral drainage (e.g. Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn). These studies identified appropriate management strategies to meet environmental regulations (Jouini et al., 2019c; 2020). In this context, the aim of the present study was to minimize contaminants (heavy metals and sulfates) mobility from Fe-AMD post-treatment residues using the S/S treatment process and to evaluate its efficiency to better anticipate the potential fate of S/S-treated waste (i.e. its stability for disposal or potential reuse).

9.3 Materials and methods

9.3.1 Materials

9.3.1.1 Lorraine post-treatment residues sampling

Post-treatment residues were sampled from tri-step passive treatment system of Fe-AMD installed at the reclaimed Lorraine mine site, Quebec, Canada. This tri-step treatment system was composed of two passive biochemical reactors (PBRs) separated by a wood ash (WA) unit (Figure G1, Supplementary material). The first unit, PBR1 (18% wood chips, 10% chicken manure, 12% leaf compost, 10% sand and 50% calcite), was used to reduce the redox potential of the acid mine drainage, neutralize its acidity and partially remove soluble metals. The second unit, WA (100% wood ash), was used for Fe treatment. The last unit, PBR2 (36% wood chips, 17% chicken manure, 24% leaf compost, 21% sand and 2% calcite), acted as a polishing unit to remove the residual metals. During the treatment, Fe and sulfate removal exceeded 69% and 79%, respectively. Further details, including the initial characterization of each substrate and the treatment efficiency can be found elsewhere (Rakotonimaro et al., 2018; Jouini et al., 2019c; 2020). Solid samples were collected from six different zones, two per each unit at a 20 cm depth, throughout the treatment system (Figure G2). Precisely, the solid to be treated [hereafter Lorraine post-treatment residues (LPR)] corresponded to an equimassic mixture of PBR1-In, PBR1-Out, WA-In, WA-Out, PBR2-

In and PBR2-Out residues (Figure G2 and Figure G3). Further details concerning LPR sampling, conservation and characterization are provided in previous papers (Jouini et al., 2019c; 2020).

9.3.1.2 Wood ashes

The wood ashes were supplied by Wood Ash Industries (Kirkland Lake, Ontario, Canada), which operates the wood ashes landfill site. The site receives ashes from a wood-fired co-generation power plant called Northland Power (Kirkland Lake Power) in Ontario (~180 km northwest of the Lorraine site). The co-treatment of wood ashes with LPR will not only decrease wood ash management costs; it will also transform the wood ash from an environmental concern to a valuable resource as its hydraulic potential will confer some cementitious properties (Peyronnard and Benzaazoua, 2012).

9.3.1.3 Hydraulic binders and sand

Three types of hydraulic binders, supplied by Lafarge Canada Inc., were tested for the S/S treatment of LPR. General Use Portland cement (CSA/ASTM type GU or ASTM type I) was used alone or as a cement activator. It was combined with two other binding agents including GGBFS and fly ash type C (FAC). General-purpose Bomix[®] sand was used as an aggregate.

9.3.2 Preparation of solidified/stabilized mixes

Prior to S/S treatment, PBR1-In, PBR1-Out, WA-In, WA-Out, PBR2-In and PBR2-Out residues were homogenized to get representative LPR samples. Since LPR contain a non-negligible amount of organic matter (provided by the wood chips, the chicken manures and the compost), and given the negative impact of the organic matter on the cementing capacity of the binders, it was decided to add wood ashes and sand to the blend to improve the mechanical strength.

The final aggregate consisted of a mix of LPR, wood ashes and sand. It was mixed (~250–300 rpm) and well-homogenized in a concrete mixer for ~10 min. The required amounts (w/w %) of ingredients used in this study are given in Table 9.1. The binder content (w/w) was fixed at 20% (w/w) for all the mixtures. Reference samples (RM1, RM2 and RM3) were also prepared with sand only for comparison purposes (Table 9.1). The blended binders correspond to both 20GU/80GGBFS (i.e. 20% w/w GU and 80% w/w GGBFS) and 50GU/50FAC (i.e. 50% w/w GU and 50% w/w FAC), respectively.

Table 9.1 Mixtures composition (w/w % of dry mass)

Mixtures		M1	M2	M3	RM1	RM2	RM3
Binder	GU	20	4	10	20	4	10
	GGBFS	0	16	0	0	16	0
	FAC	0	0	10	0	0	10
Total binders		20	20	20	20	20	20
Aggregate	LPR	32	32	32	0	0	0
	Wood ash	28	28	28	0	0	0
	Sand	20	20	20	80	80	80
Total aggregates		80	80	80	80	80	80

During the mixing, tap water was added progressively to reach the targeted consistency, determined according to ASTM C-143 by calculating the slump height using the Abrams cone (Australian Standard, 1998). Generally, a slump height equal to 180 mm provides adequate fluidity/pumpability (Clark et al., 1995; Belem and Benzaazoua, 2008). After mixing, samples were immediately poured in PVC cylindrical molds (7.62 cm diameter and 15.24 cm height). Prior to their filling, each mold was perforated and lubricated, and a filter paper (Whatman 0.45 μm) was placed at the bottom to avoid any solid losses during eventual drainage (Hane et al., 2017). The pouring of molds was performed in three successive layers, and each layer was pounded 25 times with a metal rod. When the mold was completely filled, its sides were slightly tapped to remove air bubbles. Inert lubricant was applied inside each mold for an easy removal of cured specimens. Afterwards, samples were placed in a humidity chamber ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ and relative humidity $> 90\%$) to be cured for 28, 56, 120 and 365 days (Figure 9.1).

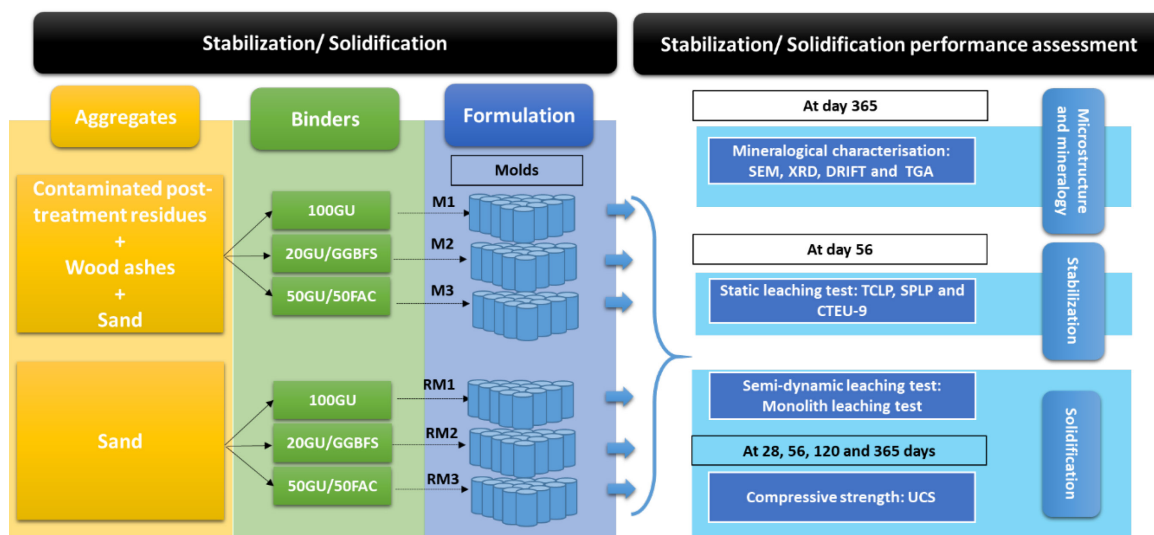


Figure 9.1 Summary of the S/S treatment and S/S performance assessment methodology

9.3.3 Analytical methods

9.3.3.1 Physical and chemical characterization of the materials used as aggregates and binders

Prior to S/S treatment, aggregates (LPR, wood ashes and sand) were characterized for particle size distribution (PSD), specific gravity (Gs), metal content, total carbon (TC), organic carbon (OC), inorganic carbon (IC) and total sulfur (TS). For binders (GU, GGBFS and FAC), Gs, specific surface area (SSa) and chemical (oxides) composition were characterized.

The PSD of coarse aggregates ($> 80 \mu\text{m}$) was performed using sieving method according to CSA-A23.2-09 and ASTM C-136 standards, while the PSD of the fine fraction of the aggregate ($< 80 \mu\text{m}$) was determined using a laser particle size analyzer Malvern Mastersizer S 2000, which measures particle size from 0.05 to 900 μm . The Gs was measured with a helium gas pycnometer Micromeritics Accupyc 1330, according to the ASTM C-128 standard. The SSa was determined on dry samples by the BET method (N_2 adsorption isotherms) using a Micromeritics Gemini III 2375 surface analyzer. Metal content of the aggregates was analyzed by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES; relative precision of 5%) using a Perkin Elmer OPTIMA 3100 RL on pulverized samples (150 μm) after acidic ($\text{HNO}_3/\text{Br}_2/\text{HF}/\text{HCl}$) digestion. The TC and TS contents were measured in an induction furnace ELTRA CS-2000 at 1360°C according to the method MA. 310 – CS 1.0 (CEAEQ, 2013). The IC was measured after calcination

of solids for 16 h at 375°C in a muffle furnace (Nabertherm HTCT 01/16) and combustion in an induction furnace. The OC was obtained by the difference between TC and IC. For binders, major and minor element (oxides) composition as well as loss of ignition (LOI) were analyzed by X-ray fluorescence (XRF) using the fusion borate method in SGS Minerals (Lakefield, Canada).

9.3.3.2 Microstructure and mineralogical analysis of stabilized/solidified specimens

Prior to mineralogical analysis, samples (M1, M2, M3, RM1, RM2 and RM3) were oven-dried (60°C) to remove free water. Microstructure and mineralogical characterization were performed on dried, 365-day-cured samples (Figure 9.1). The samples' microstructure was investigated using scanning electron microscopy (SEM) HITACHI S-3500N (voltage 20 kV, amperage 140 μ A, pressure 25 kPa, detection limit 1%). The secondary electron mode was used for imaging. The SEM is equipped with an energy dispersive X-ray spectroscopy probe (EDS) with a Bruker microanalysis system (20 keV, \sim 100 μ A, and 15 mm of working distance). To identify cement hydration phases, the mineralogy of samples was determined by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA) and Infrared Spectroscopy (IR) using the Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT) method. Prior to their XRD analysis, samples were finely pulverized in alcohol in a McCrone Micronizing Mill used for particle size reduction (10 μ m). Analyses were carried out with Bruker AXS Advance D8 diffractometer (Copper anticathode, diffraction angle 2θ from 5° to 70°). The EVA® software was used for mineral identification. TGA was performed on crushed samples (< 1 mm) using the SDT Q600 apparatus from TA Instruments, which records the simultaneous weight loss and heat flow during thermal treatment. The thermal behavior of samples (20–40 mg) was registered in an inert (N₂) atmosphere with a ramp of 20°C/min from ambient temperature up to 1200°C. The IR spectra acquisition were performed on ground samples using an IR Tracer-100 Shimadzu in DRIFT mode. The spectra were obtained on diluted samples (15%) in SpectroGrade KBr powder. The spectra were acquired with 64 scans at a resolution of 2 cm⁻¹ from 4000 to 400 cm⁻¹.

9.3.3.3 Mechanical characterization of stabilized/solidified specimens

For each sample, the uniaxial compressive strength (UCS) was determined at each curing time (28, 56, 120 and 365 days) using a rigid mechanical press MTS 10/GL (capacity of 50 kN and a displacement speed of 0.001 mm/min). To ensure a proper application of the load, the cylinders

were sawn after demolding to obtain flat surfaces. Each UCS value corresponds to the average of three replications. Curing times selection corresponds to the short- (14 days), medium- (28 and 56 days) and long- (120 and 365 days) term strength evaluation (Figure 9.1).

9.3.3.4 Stabilized/solidified specimens' leaching evaluation

To better understand the potential of contaminants' mobility from stabilized/solidified residues and to evaluate the effectiveness of the treatment process, two types of leaching tests were performed: static and semi-dynamic. The first provides contaminant release data concerning extreme conditions (physical integrity of the S/S material is altered), while the second provides information about contaminant release when S/S material is exposed to natural weathering. All leaching tests were performed in duplicate for each sample (M1, M2, M3, RM1, RM2 and RM3) (Figure 9.2).

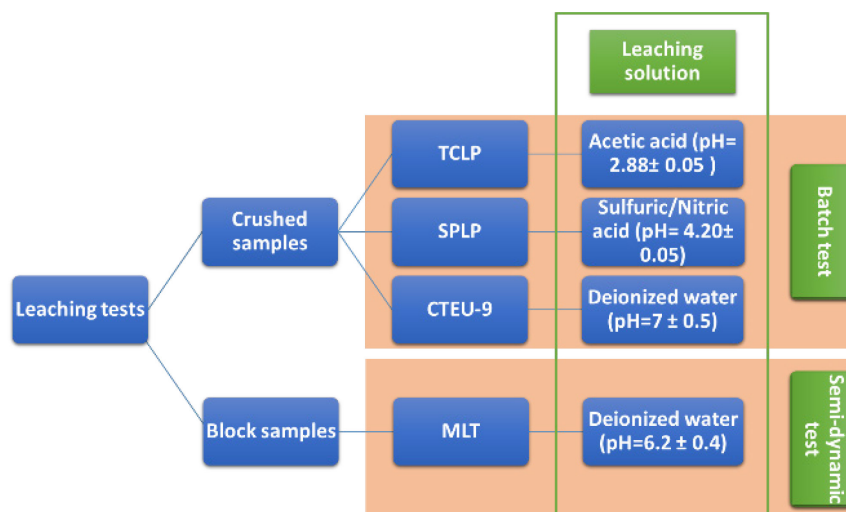


Figure 9.2 Leaching tests for stabilized/solidified specimens

9.3.3.4.1 Static leaching tests: TCLP, SPLP and CTEU-9

The Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) was used to evaluate the contaminants' potential mobility from the treated residues (USEPA, 1992). The TCLP test was performed according to the method 1311 (USEPA, 1992): leaching medium of $\text{pH } 2.88 \pm 0.05$ (prepared with glacial acetic acid and deionized water), liquid to solid (L/S) ratio of 20/1, agitation for 18 h in a rotary tumbler with a speed ranging of 30 ± 2 rpm, at $T=20 \pm 2^\circ\text{C}$. The Synthetic Precipitation Leaching Procedure (SPLP) was used to determine the concentrations of inorganic pollutants that were likely to be leached under conditions simulating acid rain (USEPA, 1994). The SPLP test was

performed according to the method 1312 (USEPA, 1994): leaching medium of $\text{pH } 4.2 \pm 0.05$ (prepared with a nitric and sulfuric acids mixed with deionized water), L/S ratio of 20/1, agitation for 18 h in a rotary tumbler with a speed rating of 30 ± 2 rpm, at $T=20 \pm 2$ °C. The CTEU-9, also known as an equilibrium extraction test, was used to determine the concentrations of inorganic pollutants that were likely to be leached in contact with water at neutral pH (CEAEQ, 2012). The CTEU-9 test was performed according to the method proposed by Environment Canada (CEAEQ, 2012): leaching medium of $\text{pH } 7 \pm 0.5$ (prepared with sodium hydroxide and deionized water), L/S ratio of 4/1, agitation for 7 days in a rotary tumbler with a speed rating of 30 ± 2 rpm, at $T=20 \pm 2$ °C. All static tests were performed on ground S/S samples.

9.3.3.4.2 Semi-dynamic leaching test: Monolith leaching test

The monolith leaching test (MLT), adapted from a Dutch standard test NEN 7375, is a diffusion test performed on monolithic blocks to evaluate the leaching potential of contaminants during the life of a block (which contains solidified/stabilized materials) (USEPA, 2017). This test has been widely used to assess the potential mobility of contaminants from S/S-treated waste, such as tailings (Coussy et al., 2012), dredged sediments (Couvidat et al., 2016a) and so on. The MLT is based on the mass transfer of contaminants from the block to the leaching solution (i.e. deionized water). This test was performed, in duplicate for each sample, according to method 1315 (USEPA, 2017). The deionized water was renewed for each sample after 6 h, 1, 2.25, 4, 9, 16, 36 and 64 days from the beginning of the test (Figure G4).

To evaluate the quality of the leachates from static and semi-dynamic leaching tests, the following parameters were measured: pH, redox potential (Eh), electrical conductivity (EC) and elemental composition (metals and sulfur). For the semi-dynamic leaching test, alkalinity was also measured to better understand the acid neutralizing capacity potential. The pH measurement was performed using a Thermo Scientific double junction electrode Orion GD9156BNWP coupled with a VWR sympHony SB90M5 multimeter (relative accuracy ± 0.01 pH). The Eh (corrected to standard hydrogen electrode) was measured using an Orbisint CPS12 electrode related to the same aforementioned multimeter (± 0.1 mV). The EC was measured using a portable Oakton Acorn CON 6 (± 0.01 mS/cm). Metal concentrations were determined on filtered ($0.45 \mu\text{m}$) and acidified (2% HNO_3) samples by ICP-AES. Finally, alkalinity for MLT was measured using a Metrohm Binkmann 716 DMS Titrino.

9.3.4 Evaluation of S/S treatment performance

The performance criteria of the stabilized/solidified residues were evaluated after 56 days of curing time according to the Quebec provincial *Guidelines for the Management of Residual Material and Contaminated Soil Treated by Stabilization and Solidification* (Quebec's provincial guideline) (St-Laurent et al., 2011).

Stabilization performance criteria were evaluated based on the three leaching solutions (water, acid rain, acetic acid). Metal concentrations (mg/L) of CTEU-9 and TCLP tests have to be lower than the mobility criteria of the Quebec's provincial guideline, while those of SPLP tests have to be ten times less than the same mobility criteria (St-Laurent et al., 2011).

Solidification performance criteria were evaluated based on the mechanical resistance (UCS) and mobility of contaminants from a S/S sample block under the diffusion test (MLT). According to Quebec's provincial guideline, compressive strength of 0.7 MPa is used for landfill disposal scenarios (St-Laurent et al., 2011). However, according to the USEPA guidelines, compressive strength of 0.35 MPa is sufficient for landfill disposal (USEPA, 1989). For the mobility of contaminants under MLT, their concentrations (mg/L) were compared to the Quebec's provincial guideline criteria. In addition, since there is no equivalent standard for cumulative release from MLT in Quebec or US standards, requirements fixed by the Dutch regulation as a part of the Soil Quality Decree (SQD) were used to interpret the results.

9.3.5 Statistical analysis

To ensure data quality assurance, the coefficient of variation CV (%) was calculated for each parameter of each sample after the static leaching tests (TCLP, SPLP and CTEU-9). For the MLT, Student's t-test was used. The objective of the statistical analyses is to confirm the hypothesis that the two sets of data come from the same population. A detailed description of the calculation methods (CV (%) and Student's t-test) are provided in Annex G.

9.4 Results and discussion

9.4.1 Characterization of raw materials

9.4.1.1 Aggregates (LPR, wood ashes and sand)

The D_{10} , D_{30} , D_{60} and D_{90} values correspond to 10%, 30%, 60% and 90% of particles passing on the cumulative volumetric curves, respectively (Table 9.2). As expected, the sand had the smallest particle size distribution ($D_{10}=9\mu\text{m}$ and $D_{60}=175\mu\text{m}$). Generally, more than 60% of LPR were smaller than 2 mm (D_{60}) and 10% smaller than 75 μm (D_{10}). Moreover, D_{90} showed that coarser fractions were higher in LPR (11mm) compared to wood ash. Similarly, wood ashes contained more fine particules $\sim 10\%$ ($< 25\mu\text{m}$) than LPR. Furthermore, results showed that the particle size distribution was semi-spread ($5 < C_U < 20$) for the LPR and the sand, whereas PSD was spread ($20 < C_U < 200$) for the wood ashes. In addition, the sand had the highest G_s (2.7g/cm^3) as an indication of high silicates content. For LPR, G_s (2.3g/cm^3) was a little bit lower than that of gangue minerals. The presence of organic matter ($OC=14.9\%$) in LPR, such as wood chips, compost, etc., may explain these results. However, G_s of wood ashes (1.8g/cm^3) was lower than that of LPR. Indeed, the presence of unburnt wood ($OC=19.0\%$) in the wood ashes could partially explain these findings (Table 9.2).

Results of chemical digestion followed by ICP-AES analysis showed significant amounts of Fe, Al and S in the LPR (Table 9.2). As previously mentioned, further details about metal (e.g. Fe) and sulfur retention in LPR are provided in previous studies (Jouini et al., 2019c; 2020). In addition, results revealed that Ca was the most abundant element in wood ash (Table 9.2). Likewise, high IC (14.6%) was also found in wood ashes as an indication of residual carbonates. This assumption is confirmed by the XRD results where, despite the presence of amorphous phases, calcite and portlandite or calcium hydroxide (CH) were found along with significant Ca content (Figure G5). Furthermore, XRD analysis of sand showed a predominance of silicate minerals (i.e. quartz, albite, orthoclase, actinolite, muscovite and chlorite) consistent with the high Al, Ca and Fe contents.

Table 9.2 Physical and chemical composition of aggregates (LPR, wood ashes and sand) and binders (GU, GGBFS and FAC)

Aggregates			Binders					
			LPR	Wood ashes	Sand	GU	GGBFS	FAC
Physical properties	Gs	g/cm ³	2.3	1.8	2.6	3.1	2.9	2.7
	D ₁₀	μm	75	26	9	-	-	-
	D ₃₀	μm	300	150	72	-	-	-
	D ₆₀	μm	2,000	600	175	-	-	-
	D ₉₀	μm	11,000	2,300	1,200	-	-	-
	C _U *	-	9.9	23.0	19.3	-	-	-
	SSa	m ² /g	-	-	-	1.5	3.3	2.0
Chemical composition	Al (0.06)	g/kg	28.5	9.0	64.9	-	-	-
	Ba (0.005)	g/kg	0.3	1.1	1.0	-	-	-
	Ca (0.06)	g/kg	64.2	138.8	15.2	-	-	-
	Cr (0.005)	g/kg	0.04	0.06	0.02	-	-	-
	Fe (0.01)	g/kg	56.0	6.9	21.7	-	-	-
	Mn (0.005)	g/kg	0.5	3.9	0.4	-	-	-
	Zn (0.055)	g/kg	0.2	0.5	< DL**	-	-	-
	TS (0.009)	%	2.6	< DL	0.01	-	-	-
	TC (0.05)	%	18.5	33.6	< DL	-	-	-
	OC (0.05)	%	14.9	19.0	< DL	-	-	-
IC (0.05)	%	3.6	14.6	< DL	-	-	-	
Oxides	SiO ₂	%	-	-	-	20.0	35.6	37.2
	Al ₂ O ₃	%	-	-	-	4.75	10.5	18.4
	Fe ₂ O ₃	%	-	-	-	2.9	0.65	5.52
	MgO	%	-	-	-	2.3	11.9	4.9
	CaO	%	-	-	-	63.4	37.5	20.8
	K ₂ O	%	-	-	-	0.4	0.51	0.69
	Na ₂ O	%	-	-	-	0.2	0.46	4.37
	TiO ₂	%	-	-	-	0.4	0.98	1.29
	MnO	%	-	-	-	0.1	0.50	0.02
	P ₂ O ₅	%	-	-	-	0.1	0.93	<0.01
	Cr ₂ O ₃	%	-	-	-	0.02	<0.01	0.02
	V ₂ O ₅	%	-	-	-	0.03	0.01	0.05
LOI***	%	-	-	-	2.36	0.46	1.14	

*The coefficient of uniformity: C_u=D₆₀/D₁₀
**Detection limit
***Loss of ignition

9.4.1.2 Binders (GU, GGBFS and FAC)

Only small differences were observed for Gs of binders (ranging from 2.7 to 3.1). In fact, SSa of GGBFS and FAC were relatively higher than with GU (Table 2). The high SSa of GGBFS and FAC makes them highly reactive in the hydration and hardening processes. In addition, the XRF results showed that the major chemical elements of the GU were CaO (63.4%), SiO₂ (20.0%) and Al₂O₃ (4.75%) (Table 2). Moreover, GGBFS were mainly composed of CaO and SiO₂ (37.5% and 35.6%, respectively), but, at the same time, a non-negligible amount of Al₂O₃ was also found (10.5%). In contrast, FAC was mostly composed of SiO₂ (>37%), CaO (20.8%) and Al₂O₃ (18.4%). The sum of SiO₂, Al₂O₃ and Fe₂O₃ in FAC is 61.1% (> 50.0%), which confirms that this fly ash is a class C type, according to ASTM C 618-05 (ASTM, 2005). Overall, GGBFS and FAC showed significant reactivity given the abundance of unhydrated CaO, Al₂O₃ and SiO₂. Notably, GGBFS and FAC are known to display poor self-hardening ability without an additional alkaline activator (e.g. CH from GU hydration).

XRD patterns of binders showed both crystalline and amorphous phases (Figure G6). As expected, the main crystalline compounds of GU were a mixture of hatruite or alite (Ca₃SiO₅, C₃S), larnite or belite (Ca₂SiO, C₂S), celite (Ca₃(AlO₃)₂, C₃A), brownmillerite or ferrite (Ca₂(Al,Fe)₂O₅, C₄AF), basanite (CaSO₄) and gypsum (CaSO₄, 2H₂O) (Figure G6). However, the XRD patterns for GGBFS and FAC showed different locations of the amorphous humps —associated with the amorphous glass structures present in these binders. Indeed, the XRD pattern of GGBFS was mostly amorphous and showed a hump (2θ ~20–35°) that could be associated with the significant presence of a glass phase. At the same time, despite the amorphous behavior of the GGBFS, some sharp peaks indicated the presence of quartz, calcite, merwinite (Ca₃Mg(SiO₄)₂, C₃MS₂) and melilite; melilite is defined as a solid solution including gehlenite (Ca₂Al₂SiO₇, C₂AS) and akermanite (Ca₂MgSi₂O₇, C₂MS₂) (Figure G6). Notably, merwinite and melilite are considered precursors of the cementitious reaction in the presence of an alkaline activator (e.g. CH). However, since calcite cannot occur at high temperatures (molten slag at ~1500–1600°C), its presence may be the result of a later crystallization via carbonation (Kasina et al., 2015). Moreover, the XRD pattern of FAC showed a hump (2θ between 15 and 40°) as an indication of a non-negligible proportion of amorphous minerals (i.e. characteristic of amorphous silica), while the characteristic peaks, representing crystalline phases, showed that quartz and mullite (Al₆Si₂O₁₃) were also present (Figure G6). Consequently, based on the specific chemical compositions (Table 9.2) and

mineralogical characterizations of GGBFS and FAC (Figure G6), silicates hydration, triggered by amorphous silica, is expected to take place (Chowdhury et al., 2015).

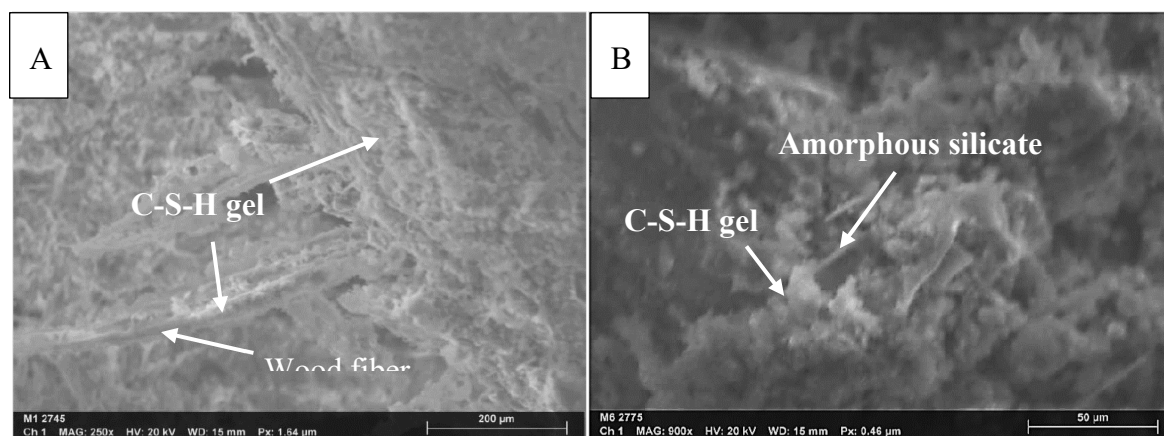
9.4.2 Performance assessment of the S/S treatment

To evaluate the performance of the S/S treatment, microstructure and mineralogical characterization of the stabilized/solidified samples, as well as their mechanical and environmental behaviors, were investigated.

9.4.2.1 Microstructure and mineralogical characterization of the stabilized/solidified samples

9.4.2.1.1 Microstructure of the stabilized/solidified samples

Regardless the type of the binder, the microstructure of stabilized/solidified samples clearly showed that calcium-silicate-hydrate (C-S-H) gels formed on the surfaces of particles (e.g. wood chips and silicates) and in macropores (Figure 9.3). It is well-known that C-S-H are the main hydration products of GU, GU/GGBFS and GU/FAC at room temperature and ensure its cohesion. These phases are produced in the hydration of C_3S and C_2S as well as the hydration of glass phases of GGBFS and FAC (Ghosh, 2003).



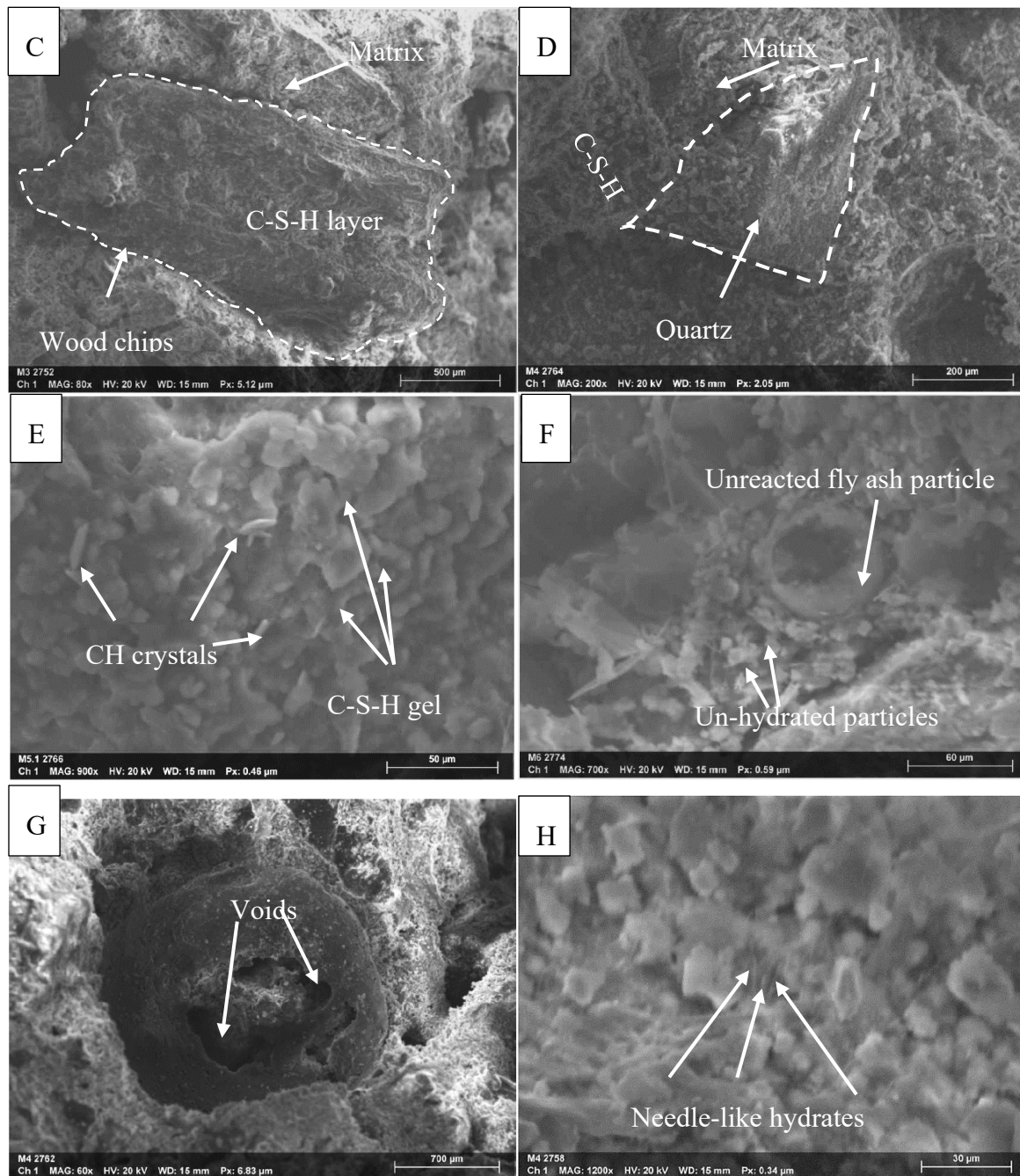


Figure 9.3 Microstructure (SEM with secondary electron mode) of different samples at 365 days of curing time; A) Wood fiber in M1 coated with C-S-H gel, B) Amorphous silicate in M2 coated by C-S-H gel, C) Wood chips in M3 coated with C-S-H gel, D) Sand particle coated with cement hydrates in RM1, E) Platy-like CH crystal in RM2, F) Unreacted FAC and GU in RM3, G) Micro-voids, and H) Needle-like hydrates in RM1.

SEM images of the M1 sample showed amorphous phases, most probably C-S-H gels surrounding wood chips fiber (Figure 9.3A). Likewise, the microstructure of M2 revealed C-S-H gels covering amorphous silicate particles (Figure 9.3B). Furthermore, observations showed that these C-S-H gels were trapped on the wood chips' particle surfaces (from LPR) to partially encapsulate the aggregates, which formed a cementitious matrix, but some pores were still present (Figure 9.3C). Macroscopic images of wood chips within a cementitious matrix are provided in Figure 9.4. Moreover, SEM results showed that sand particles in RM1 were well integrated within the cementitious matrix (Figure 9.3D). Despite the existence of thin C-S-H gels that filled the porosity, some microporosity was still visible within the microstructure, which might affect the composite's overall strength (Figure 9.3G). In addition, the occurrence of small hexagonal plate-like (most probably CH) crystals are dispersed in the specimen RM2 (Figure 9.3E). Furthermore, a wide range of particle shapes and sizes (i.e. irregular morphology) was observed and might originate from anhydrous binder particles (Figure 9.3F). Indeed, SEM images showed spheres (ball bearings or cenospheres) as an indication of residual (or unreactive) FAC. Therefore, the residual FAC probably led to a reduction in the mechanical strength. Additionally, a needle-like fiber shape appeared in separated zones (Figure 9.3H).

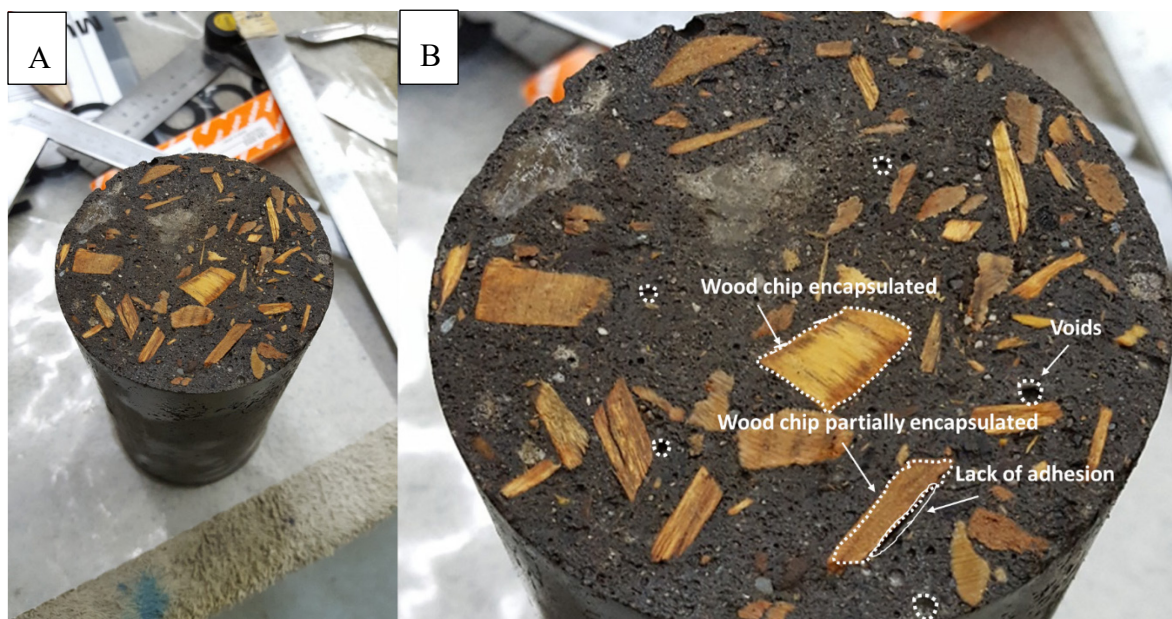


Figure 9.4 A) Real images of wood chips in cementitious matrix and B) Extension (zoom) of the surface

9.4.2.1.2 XRD results

Portlandite (CH) and C-S-H are the most abundant products that can be identified in the XRD pattern, with some ettringite and calcium monosulfoaluminate (Taylor, 1997). These observations are in accordance with other results obtained elsewhere (Couvidat et al., 2016a). Since C-S-H phases are frequently amorphous, they cannot be all identified with XRD. However, the baseline deformation of the diffractograms indicates the probable presence of amorphous C-S-H (Figure G7). As expected, the large humps that were observed in GGBFS and FAC unhydrated materials (Figure G6) disappeared after reaction with the hydration products of GU (precisely with CH). The pattern of quartz dominated in all samples. Other silicates such as albite, orthoclase, muscovite, actinolite and chlorite (from the sandy material) were also present in all samples. In addition, calcite was present in M1, M2 and M3 samples and originated from LPR and wood ashes. Unlikely, in comparison with M1, M2 and M3, the major peak of calcite ($2\theta=29.41^\circ$) was almost absent in reference samples. However, low-intensity peaks of calcite ($2\theta=48.5^\circ$ and 35.99°) were present in the reference specimens, but there were only traces of calcite, which were probably due to the beginning of carbonization. Overall, almost no differences were found between specimens treated with GGBFS or FAC. However, partial substitution of GU with GGBFS or FAC showed notable differences in the XRD pattern of GU-based samples (M1 and RM1) compared to the remaining samples. Indeed, a gypsum peak was found in GU-based samples (M1 and RM1), but its intensity was relatively low in the other samples. In addition, CH minerals, originating from GU hydration, were detected in M1 and RM1 specimens, but in traces in RM2 and RM3. In comparison with GU-based samples, the decreasing and the disappearing of the principal peak belonging to CH ($2\theta=18.08^\circ$) in the FAC- and GGBFS-based specimens (M2, M3 and RM2) is due to the activation of GGBFS and FAC and its consummation through pozzolanic reactions to form C-S-H phases (Taylor, 1997).

9.4.2.1.3 TGA results

Various mineralogical transformations/decompositions took place during thermal analysis (Figure G8). The resulting TGA peaks in the range of 80 to 160 °C were relatively large, as an indication of weight losses occurring in more than one stage, and mainly due to the loss of bound water from the dehydration of C-S-H, calcium aluminosilicate hydrates (C-A-S-H), gypsum and monosulfoaluminate (AFm) (Alarcon-Ruiz et al., 2005). The transformation of ettringite (Aft) to

AFm with age could explain these findings (Yuksel, 2018). Probably because of its low amount, AFm was below the detection limit of XRD. Weight losses between 320 and 450°C corresponded to the dehydration of hydrogarnet (C_3ASH_4), which may occur at low amounts, so not detected by XRD. Notably, C_3ASH_4 is one of the stable phases that could form during the hydration of aluminous cement (Klimesch and Ray, 1997). The third major peak at ~450 to 500 °C in GU-based samples corresponds to mass losses of CH dehydroxylation (Ouellet et al., 2006). However, the CH dehydroxylation peak in M2 and M3 was not detected. As already mentioned, the pozzolanic effect of FAC and GGBFS additives could explain the absence of CH (Ouellet et al., 2006). Notably, for RM2 and RM3 samples, a very small peak of CH degradation was present at 450°C as a confirmation of its presence in traces consistent with XRD analyses. Another TGA peak loss appeared at ~600 to 800 °C, which corresponded to carbonate (i.e. calcite) decarbonation (Dubberke and Marks, 1992). This peak is more intense in M1, M2 and M3 than in the reference materials. Notably, the XRD results showed that calcite was almost absent in the reference materials. The presence of calcite may originate from the carbonation of CH (Ouellet et al., 2006). At ~900 to 1000°C, a small peak appeared in M1, M2 and M3, probably as an indication of the decomposition of unreacted cement, as already identified with SEM.

9.4.2.1.4 DRIFT results

Regardless the type of the binder used in the S/S treatment of the LPR, only few differences were found between the studied mixtures (Figure G9). DRIFT results for all samples showed a hump between 970 cm^{-1} and 1100 cm^{-1} as well as shouldering peaks, corresponding to the bending vibration of silicates (δ Si-O) at 975 cm^{-1} , and a peak at 460 cm^{-1} , corresponding to the antisymmetric stretching vibrations (Si-O-Si and O-Si-O) (Figure G9). These results confirmed the occurrence of poorly crystalline C-S-H phases already detected by TGA analysis and SEM examination. Small peak at ~1800 cm^{-1} was attributed to Si-O vibration in quartz. Furthermore, peaks at 710 cm^{-1} , 875 cm^{-1} , 1480 cm^{-1} and 2875 cm^{-1} might correspond to the stretching vibration of carbonyl (ν C-O) and confirmed the presence of carbonates (calcite) in M1, M2 and M3 (Figure G9). The presence of these carbonates is also in agreement with TGA results where weight loss occurs between 600 and 800°C. The small peak at 668 cm^{-1} and 1110 cm^{-1} in the reference samples and in M1 could be assigned to OS-O bending vibrations of gypsum. In addition, peaks at 3640 cm^{-1} corresponded to ν O-H vibrations in CH (Farmer, 1974). Shouldering peaks at 1645 cm^{-1} and

1680 cm^{-1} corresponded to the bending vibration δ H-OH of the coordinated water in C-A-S-H or gypsum (Kapeluszna et al., 2017), which was consistent with TGA analysis. The peak at 1200 cm^{-1} could be also attributed to the presence of C-A-S-H. Moreover, the narrow peak at 590 cm^{-1} could be assigned to the octahedral Al [AlO_6] in Afm, which is in line with TGA results as well (Kapeluszna et al., 2017). The differences between the DRIFT, TGA and XRD results, the authors suggest, are mainly due to the interference of sand grains and the detection limit; these techniques are considered complementary in characterizing the complex hardening processes of LPR with the tested hydraulic binders.

9.4.2.2 Evaluation of the stabilization performance

The Cv (%) for all analyzed parameters for the different leaching tests (TCLP, SPLP, CTEU-9) showed that more than 99% of variabilities between duplicates were lower than 15%—an indication of good reproducibility of the obtained results (Table G1 to Table G3).

Regardless the type of the leaching test (TCLP, SPLP and CTEU-9), pH values of leachates from the GU/GGBFS- and GU/FAC-based materials were alkaline and obeyed the USEPA (EPA SW-846) limits (Table G1 to Table G3). Consequently, the stabilized specimens with blended binders (GU/GGBFS and GU/FAC) were not considered corrosive. However, because of the high alkalinity (pH > 12.5) in the leachates from GU-based cement samples after CTEU-9 test, they are considered corrosive. Notably, leachates' pH at ~ 12.5 is typical of a structurally sound concrete.

In addition, the reference mixtures (RM1, RM2 and RM3) displayed lower pHs compared to M1, M2 and M3. The presence of wood ash, characterized by high alkaline potential due to CH could explain these observations. Results of pH were consistent with conductivity values where leachates from GU-based samples were also high, resulting in significant chemical loading in the leachates. Moreover, with respect to chemical composition, Ca was the most mobile element in the leachates, especially under the TCLP test (Table G1 to Table G3). Dissolution of CH and carbonates to neutralize acidity of the TCLP medium (pH=2.88) explain these findings. Indeed, the lower the pH of leaching medium, the higher the dissolution of neutralizing minerals. Likewise, S (most probably as sulfates; Figure G10) was highly leached from M1, M2 and M3, especially under CTEU-9, where pH were relatively high. Notably, GU-based samples had the lowest sulfates leaching compared to GU/GGBFS- and GU/FAC-based samples, which indicates a good stability of sulfates-bearing minerals.

According to USEPA limits, all metals (As, Ba, Cr, Cu, Fe, Ni, and Zn) were within the limits; thus, all the stabilized solids could be classified as non-hazardous and complied with landfill disposal restrictions (Table G1 to Table G3). However, based on Quebec's provincial guideline limits, Ba concentrations after TCLP and CTEU-9 were higher than the fixed thresholds. Notably, Cd, Co and Pb concentrations were below the detection limit (0.003 mg/L, 0.004 mg/L and 0.02 mg/L, respectively) from all the stabilized samples. Overall, low metal remobilization from all samples was explained either by their chemical stability at high pH or their fixation within C-S-H phases during S/S treatment. In addition to the chemical stability, the cement matrix limited the mobility of metals by physical encapsulation. As a result of the physical and chemical role of cement hydration products, the precipitation or co-precipitation as hydroxides, through the formation of mixed Al-Si metal phases, explains these S/S performances (Couvidat et al., 2016a).

9.4.2.3 Evaluation of the solidification or durability performance

9.4.2.3.1 Mechanical behavior of the treated samples

The mechanical strength of specimens depends on the formation of cohesive cemented products. Overall, a significant difference in mechanical behavior was observed between cemented specimens containing LPR and wood ashes with sand and the reference cemented samples made of 100% sand.

For M1, M2 and M3, the initial strength (28 days) was low (0.9 MPa, 0.4 MPa and 0.5 MPa, respectively) compared with the reference mixtures (9.6 MPa, 7.1 MPa and 7.7 MPa for RM1, RM2 and RM3, respectively) (Figure 9.5). As expected, regardless of the binder type, mechanical strength increased with curing time for all samples, and this increase was more important for the reference mixtures. Consequently, the addition of LPR and wood ashes probably slowed the binder hardening and led to a decrease of strength development. Indeed, it has been reported that organic matter can significantly affect the mechanical properties of the treated solid by impairing the strength and retarding cement hydration (Jorge et al., 2004). In addition, the type of binder had also an important effect on compressive strength acquisition. The kinetics of GGBFS and FAC hydration reaction are generally slower than GU, due to well-known pozzolanique reaction kinetics. As a result, this phenomenon led to a slowing of resistance acquisition (Massazza, 1998). For M1, M2 and M3 samples, lower strengths were obtained with the mixed binders GU/GGBFS and GU/FAC. The same findings were also previously reported for concrete making with different

GGBFS proportions (20% to more than 60%) where the UCS of GU/GGBFS-based composites were lower than the UCS of GU-based concrete (Shariq et al., 2010). At 56 days of curing time, all samples, except M3, satisfied the 56-day strength requirements of the Quebec's provincial guideline for a landfill disposal scenario (0.7 MPa) (Figure 9.5). However, under the USEPA criteria, all samples would be restricted from landfill disposal (0.35 MPa) (USEPA, 1989). At 120 days, UCS reached almost 88%, 68% and 87 % of the final strength at 365 days for of M1, M2 and M3, respectively. The characteristics of GGBFS and FAC in conferring late hardening processes at mid and long terms could explain these findings. Moreover, UCS in RM1 had the same strength increasing average as for M1 (~ 88%), while it reached more than 94% of the final strength in RM2. Consequently, slower reaction in M2 compared to RM2 could be explained by the presence of organic matters from wood ashes (19%; Table 2) that may delay the cement hydration reactions. Slow pozzolanic reactions of FAC may explain these observations since continuous wet curing is required for proper development of strength. Indeed, some fly ashes require more than 90 days to achieve high mechanical strength, and they were used to produce high-strength concrete at long period of time (Toutanji et al., 2004).

Overall, GU-based mixtures had the highest UCS regardless the curing time. This higher strength could be explained by the presence of more C-S-H phases in M1 and RM1 samples. Similarly, it has been reported that, independently of curing time, the UCS of S/S-treated coal bottom ash increases when the ratio of GU to GGBFS increases, but 100% GU gave the highest UCS (Hashemi et al., 2019). Likewise, it has been reported that the UCS of GU/FAC-based samples increases with age; but, as FAC replacement increases, the strength is reduced gradually compared to a 100% GU-based specimen (Vidhya et al., 2018). Finally, high UCS indicates low porosity and permeability of materials since the decrease in total pore is linearly correlated with the increase in compressive strength (Couvidat et al., 2016b).

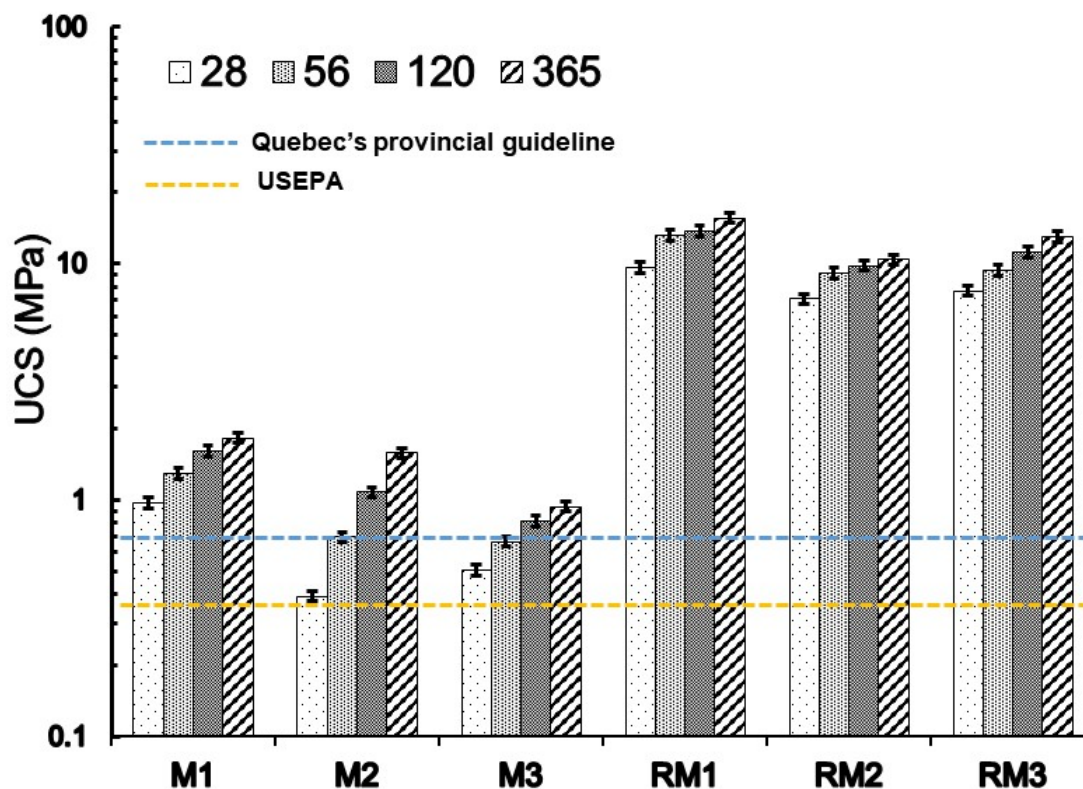


Figure 9.5 Evolution of the compressive strength of specimens with curing time (days) (mean values \pm standard deviation)

9.4.2.3.2 Monolithic leaching test

Statistical analyses showed a good reproducibility since all parameters were within the 95% confidence interval (Table G4 to Table G9). Consequently, there was no significant differences between specimens that came from the same S/S treatment. Then, data can be considered to come from the same population.

Regardless the type of the binder, the evolution of pH, Eh, EC and alkalinity showed the same trends (Figure 9.6). For all specimens, pH started at ~ 11.2 and increased slightly to stabilize at ~ 11.8 – 12.1 , 11.7 and 11.5 for GU-, GU/GGBFS-, and GU/FAC-based specimens, respectively, while the Eh increased sharply until day 20 (250–400 mV) but steadily decreased (200–250 mV) at the end of the test (Figure 9.6). Generally, pH were more alkaline in GU-based samples, as for the aforementioned leaching tests, due to different buffering mechanisms. Indeed, dissolution of

the residual CH, which is more present in GU-based samples, buffers the pH of the leachate at 12 to 13. Same tendencies were observed for EC and alkalinity where they were 2 to 3 times higher in GU-based samples than in leachates from GU/FAC- and GU/GGBFS-based samples.

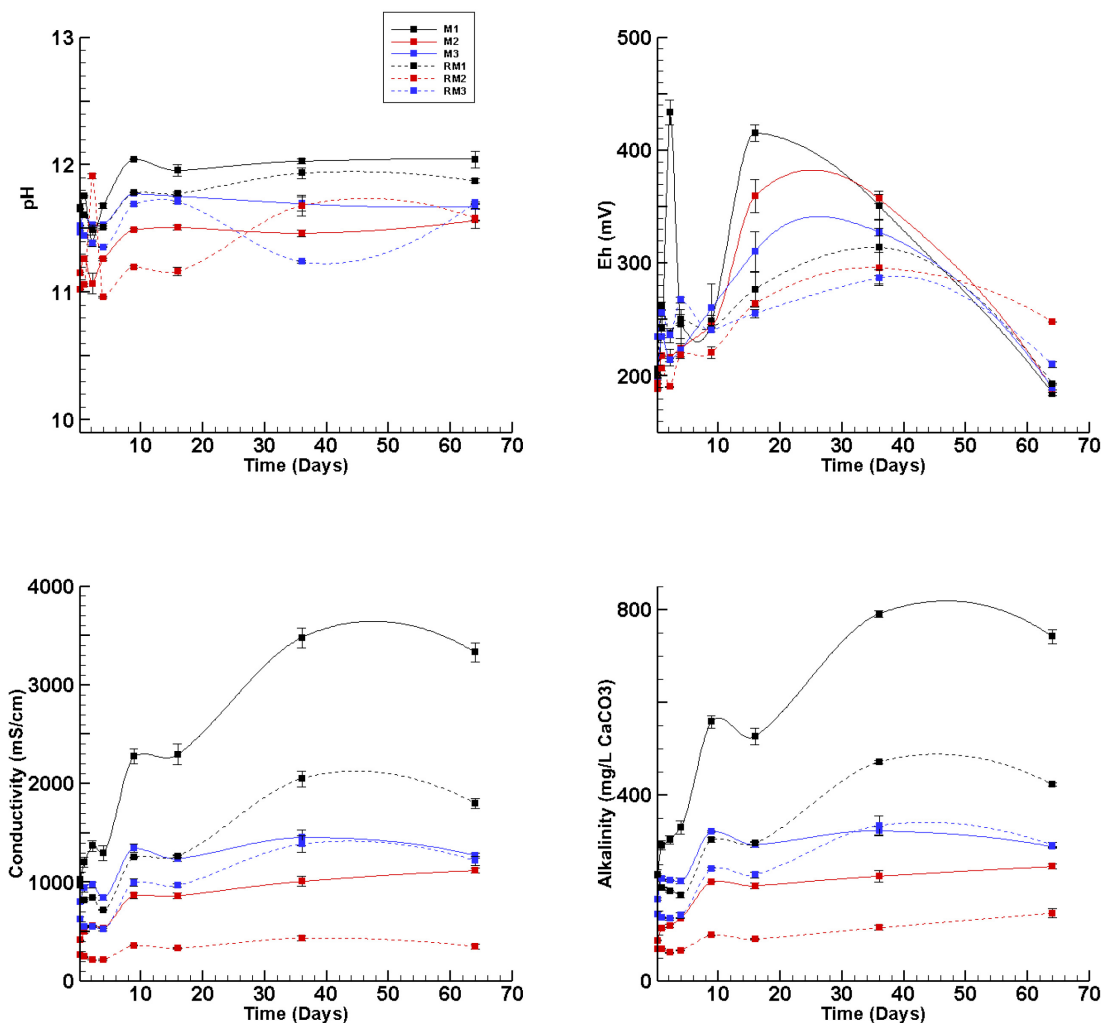


Figure 9.6 Evolution of pH, Eh, conductivity and alkalinity during MLT (mean values \pm standard deviation)

High release of soluble alkaline metals (Ca, Na, K) from the dissolution of hydrated phases was in agreement with the high pHs of all MLT solutions (> 11.0) (Table G10). Water quality (mg/L) during the 64-day period showed that all metal concentrations were below the limit of Quebec's provincial guideline, except Ba, where its concentration in M3 did not satisfy the criterion (Table G4). At the same time, despite the high Ba content in RM3 (1.7 g/kg, Table G11), its concentration

was lower in leachates from RM3 than M3. The low porosity and permeability of RM3 matrix, resulting from high UCS as previously discussed, explain this difference (Ouellet et al., 2008). Cu, Ni and Zn releases were close to the detection limits, however. Likewise, concentrations of heavy metals (As, Cd, Cr, Co, Se and Pb), not presented in Table G10, were below the detection limit from all the stabilized samples. Generally, binders trap contaminants as substitution within the nanometric C-S-H gel phases, ensuring their fixation (Chen et al., 2009).

The cumulative concentration (mg/m^2) of Al, Ba, Ca, K, Fe and Si during the MLT are presented in Figure 9.7. The behavior of the other metals is not presented since they are either close or below detection limits. Overall, Ca was the most released element, as was the case with the static leaching tests, especially from GU-based samples at 64 days. This finding is consistent with pH and EC tendencies (Figure 9.7). In addition, the release of Fe was the same for all specimens where a pseudo stationary state was reached at day 64. Almost no differences were observed in the concentration of Fe from GU- and GU/FAC-based samples ($\sim 29 \text{ mg}/\text{m}^2$), while their leaching was higher compared to GU/GGBFS samples ($\sim 23 \text{ mg}/\text{m}^2$ and $5 \text{ mg}/\text{m}^2$ for M2 and RM2, respectively). Moreover, K leaching from all specimens was very fast ($\sim 20,000 \text{ mg}/\text{m}^2$ at day 16) compared to other metals and was slightly low in GU/GGBFS-based samples (Figure 9.7). Furthermore, Al and Ba concentrations were higher in leachates from M3 and RM3—a finding that aligns with the high content of Ba and Al in the GU/FAC samples (Table G11). At the same time, no plateau was reached for Ba and Al in GU/FAC samples, which indicates that their release is likely to continue after 64 days until depletion. By contrast, Si was highly leached from GU/GGBFS-based samples compared with the remaining specimens. Generally, wash-off of unreacted FAC particles as well as dissolution of C-S-H phases explain these findings, which match lower pH (< 12) where C-S-H phases' dissolution could start (Couvidat et al., 2016a).

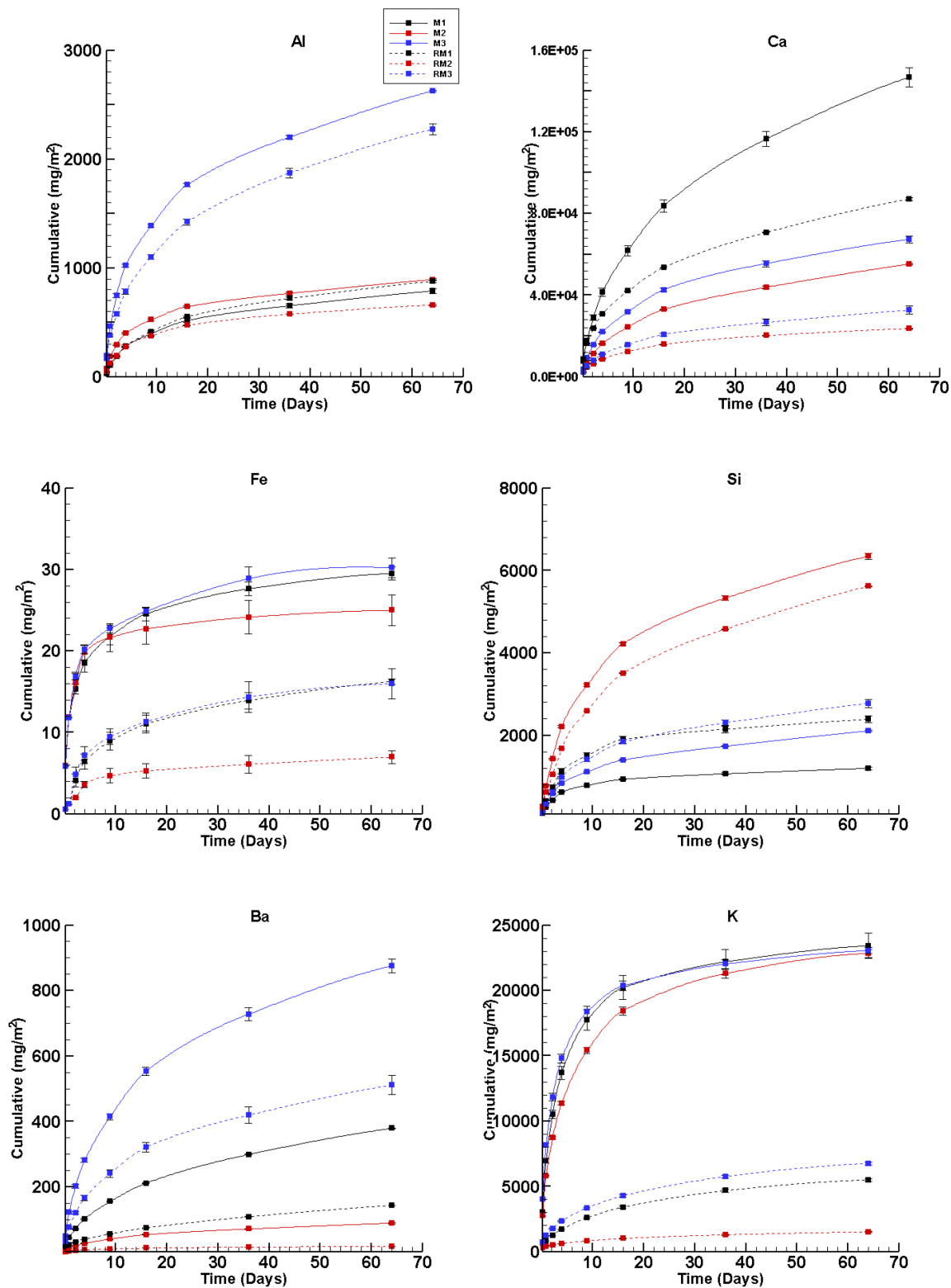


Figure 9.7 Cumulative release of Al, Ca, Fe, Si Ba and K during MLT (mean values \pm standard deviation)

The cumulative concentrations (mg/m^2) of metals and sulfates after 64 days were compared with requirements fixed by the SQD (Table G12). Since sulfates are taken into account in the SQD limits, their concentrations were converted from S concentrations. Indeed, based on Pourbaix diagram determined using JChess software (Figure G10), the main occurrence of S in the flushed solutions was in the form of sulfates. Overall, metal and sulfates (converted from S concentrations) concentrations (mg/m^2) were lower than SQD criteria.

9.4.3 Discussion of performance criteria

Based on TCLP leachates, regulated by the USEPA, metal concentrations of GU-, GU/GGBFS- and GU/FAC-treated LPR composites met the USEPA regulations. Additionally, regardless the type of binder, all samples respected the minimum UCS (0.35 MPa) required for landfill disposal. Consequently, the stabilized samples were considered non-hazardous and could therefore be accepted for landfill disposal. However, when Quebec's provincial guideline are taken into account, some discrepancies were noted. Indeed, Ba concentration slightly exceeded the limits (1 mg/L) in all samples after static leaching tests (SPLP and CTEU-9). In addition, GU- and GGBFS/GU-based samples satisfied the 56-day strength requirements of the Quebec's provincial guideline for a landfill disposal scenario (0.7 MPa) but the GU/FAC-based samples did not. Moreover, after MLT, all metals in GU- and GGBFS/GU-based samples meet the fixed limits, while the Ba concentration in the GU/FAC samples exceeded the threshold. Furthermore, cumulative concentrations (mg/m^2) of metals and sulfates from MLT met the required standard of the SQD. Finally, the GU binder gave the best stabilizing performance in terms of UCS development and metals immobilization. More formulation optimization could improve the mechanical strength to ensure better performance, which is possible since the amount of LPR (95 tons) for a given mine site during the passive treatment system life-cycle is not too much.

9.5 Conclusion

The stabilization/solidification treatment of AMD post-treatment residues using a GU hydraulic binder and/or pozzolanic materials (GGBFS and FAC) was evaluated. Three types of binders (GU, GU/GGBFS and GU/FAC) were tested. The main results showed that C-S-H, C-A-S-H, AFm and CH were the main hydrations products in all samples, and the CH content is likely to be higher in GU-based composites. Mechanical behavior test showed that both pozzolanic materials have

cementitious properties and demonstrate a significant improvement of the mechanical strength at mid- to long-term curing (after 28 days). However, UCS of GU/GGBFS- and GU/FAC-based composites was still lower than the UCS of samples with 100GU throughout the test period (365 days of curing). According to Quebec's provincial guideline, although static leaching tests (simulating the behavior of extremely desegregated composites) indicated that a high Ba concentration could be released from all samples, MLT (simulating more normal conditions) showed that the Ba concentration was low in leachates from GU- and GU/GGBFS-based samples. In addition, the concentrations of all metals in the leachates of the stabilized samples were below the limit fixed by USEPA for disposal in non-hazardous waste landfills. Overall, S/S treatment with the GU binder gave the best performance in terms of compressive strength development and heavy metals immobilization. Finally, results revealed that AMD post-treatment residues mixed with GU, GU/GGBFS and GU/FAC are environmentally safe and can be disposed in landfills. Thus, co-treatment of wood ashes with AMD post-treatment residues transform it from an environmental concern to a useful resource, and reduce its landfilling cost. Further studies should be undertaken to ameliorate the mechanical strength to meet the required standard for valorization scenarios by testing: 1) an increased cement content or other green binders (e.g. iron slags, phosphogypsum, red muds, etc.), 2) the effect of superplasticizers to reduce the water demand during mixing (e.g. sodium lignosulfonate, naphthalene sulfonate-formaldehyde condensate etc.), 3) the effect of alkali-activated binders (e.g. alkaline salts or caustic solutions etc.), 4) stabilized agents or chelating agent combined with hydraulic binders (e.g. dithiocarbamate, dithiocarbamic acid dipotassium salt, amino dithiocarbamate chelating resin etc.) and 5) redispersible polymer powders (e.g. ethylene-vinyl acetate/vinyl ester of versatic acid etc.).

Acknowledgements

This study was funded by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), Canada Research Chairs Program, Fonds de Recherche du Québec - Nature et Technologies (FRQNT, Québec's Research Funds – Nature and Technologies) and the industrial partners of RIME UQAT-Polytechnique Montreal: Agnico Eagle, Canadian Malartic Mine, Iamgold, Raglan Mine-Glencore, Newmont Goldcorp and Rio Tinto.

References

- Alarcon-Ruiz, L., Platret, G., Massieu, E., Ehrlacher, A., 2005. The use of thermal analysis in assessing the effect of temperature on a cement paste. *Cement Concrete Res.* 35(3), 609–613.
- ASTM, 2005. Standard Specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete, ASTM C 618-12a. ASTM International, West Conshohocken, 3 p.
- Australian Standard, 1998. Methods of testing concrete: Method 3.1: Determination of properties related to the consistency of concrete-Slump test (AS 1012.3.1). Standards Australia, 6 p.
- Bates, E., Hills, C., 2015. Stabilization and solidification of contaminated soil and waste: A manual of practice. Hygge Media, 603 pp, 2015. <https://clu-in.org/download/techfocus/stabilization/S-S-Manual-of-Practice.pdf> (Last access November 15, 2019).
- Benzaazoua, M., Fall, M., Belem, T., 2004. A contribution to understanding the hardening process of cemented pastefill. *Miner. Eng.* 17, 141–152.
- Bureau, M.A., Drogui, P., Sellamuthu, B., Blais, J.F., Mercier, G., 2012. Municipal wastewater sludge stabilization and treatment using electrochemical oxidation technique. *J. Environ. Eng.* 7(4), 357–68.
- CEAEQ, 2012. Protocole de lixiviation pour les espèces inorganiques, MA. 100 – Lix.com.1.1, Rév. 1. Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs du Québec, 17 p. <http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA100Lixcom11.pdf> (last access November 15, 2019).
- CEAEQ, 2013. Détermination du carbone et du soufre : méthode par combustion et dosage par spectrophotométrie infrarouge, MA. 310 – CS 1.0, Rév. 3, Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs du Québec, 2013, 8 p. <http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA310CS10.pdf> (last access November 15, 2019).
- Chen, Q.Y., Tyrer, M., Hills, C.D., Yang, X.M., Carey, P., 2009. Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review. *J. Waste Manag.* 29(1), 390–403.

- Chowdhury, S., Maniar, A., Suganya, O.M., 2015. Strength development in concrete with wood ash blended cement and use of soft computing models to predict strength parameters. *J. Adv. Res.* 6(6), 907–913.
- Clark, C.C., Vickery, J.D., Backer, R.R., 1995. Transport of total tailings paste backfill: results of full-scale pipe test loop pumping tests. Report of Investigations 9573, United States Department of the Interior, 45 p.
- Couvidat, J., Benzaazoua, M., Chatain, V., Bouzahzah, H., 2016a. Environmental evaluation of dredged sediment submitted to a solidification stabilization process using hydraulic binders. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 17142–17157.
- Couvidat, J., Benzaazoua, M., Chatain, V., Bouamrane, A., Bouzahzah, H., 2016b. Feasibility of the reuse of total and processed contaminated marine sediments as fine aggregates in cemented mortars. *Constr. Build. Mater.* 112, 892–902.
- Dubberke, W., Marks, V.J., 1992. Thermogravimetric analysis of carbonate aggregate. *Transport Res. Rec.* 1362, 31–3.
- Farmer, V.C., 1974. The infrared spectra of minerals. In V.C. Farmer Edition. The Macaulay Institute for Soil Research, Mineralogical Society, 539 p.
- Ghosh, S.N., 2003. *Advances in cement technology: chemistry, manufacture and testing*. Editor(s): CRC Press, Technology & Engineering, 828 p.
- Hashemi, S.S.G., Bin Mahmud, H., Ghuan, T.C., Chin, A.B., Kuenzel, C., Ranjbar, N., 2019. Safe disposal of coal bottom ash by solidification and stabilization techniques. *Constr. Build. Mater.* 197, 705–715.
- Jong, T., Parry, D., 2005. Evaluation of the stability of arsenic immobilized by microbial sulfate reduction using TCLP extractions and long-term leaching techniques. *Chemosphere* 60, 254–265.
- Jorge, F.C., Pereira, C., Ferreira, J.M.F., 2004. Wood-cement composites: a review. *Eur. J. Wood Prod.* 62(5), 370–377.

- Jouini, M., Rakotonimaro, T.V., Neculita, C.M., Genty, T., Benzaazoua, M., 2019a. Stability of metal-rich residues from laboratory multi-step treatment system for ferriferous acid mine drainage. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26, 35588–35601.
- Jouini, M., Rakotonimaro, T.V., Neculita, C.M., Genty, T., Benzaazoua, M., 2019b. Prediction of the environmental behavior of residues from the passive treatment of acid mine drainage. *Appl. Geochem.* 110, 104421. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104421>
- Jouini, M., Neculita, C.M., Genty, T., Benzaazoua, M., 2019c. Environmental assessment of residues from multi-step passive treatment of Fe-AMD: Field case study of the Lorraine mine site, QC, Canada. In: *Proc. of Tailings and Mine Waste*, Vancouver, BC, Canada, November 17–20.
- Jouini, M., Neculita, C.M., Genty, T., Benzaazoua, M., 2020. Environmental behavior of metal-rich residues from the passive treatment of acid mine drainage. *Sci. Total Environ.* 712, 136541. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136541>.
- Kapeluszna, E., Kotwica, Ł., Różycka, A., Gołek, Ł., 2017. Incorporation of Al in C-A-S-H gels with various Ca/Si and Al/Si ratio: Microstructural and structural characteristics with DTA/TG, XRD, FTIR and TEM analysis. *Constr. Build. Mater.* 155, 643–653.
- Kasina, M., Kowalski, P.R., Michalik, M., 2015. Mineral carbonation of metallurgical slags. *Mineralogia* 45(1–2), 27–45.
- Klimesch, D.S., Ray, A. 1997. Use of the second-derivative differential thermal curve in the evaluation of cement-quartz pastes with metakaolin addition autoclaved at 180°C. *Thermochim. Acta* 307(2), 167–176.
- Kousi, P., Remoundaki, E., Hatzikioseyan, A., Korkovelou, V., Tsezos, M., 2018. Fractionation and leachability of Fe, Zn, Cu and Ni in the sludge from a sulphate-reducing bioreactor treating metal-bearing wastewater. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25(36), 35883–35894.
- Liu, L., Li, W., Song, W., Guo, M., 2018. Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability. *Sci. Total Environ.* 633, 206–219.
- Macías, F., Caraballo, M.A., Nieto, J.M., 2012. Environmental assessment and management of metal-rich wastes generated in acid mine drainage passive remediation systems. *J. Hazard. Mater.* 229–230, 107–114.

- Malviya, R., Chaudhary, R., 2006. Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: A review. *J. Hazard. Mater.* 137(1), 267–276.
- Massazza, F., 1998. Pozzolana and pozzolanic cements. Editor(s): Peter C. Hewlett, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fourth Edition)*, Butterworth-Heinemann, 471–635 p.
- Ouellet, S., Bussière, B., Mbonimpa, M., Benzaazoua, M., Aubertin, M., 2006. Reactivity and mineralogical evolution of an underground mine sulphidic cemented paste backfill. *Miner. Eng.* 19(5), 407–419.
- Ouellet, S., Bussière, B., Aubertin, M., Benzaazoua, M., 2008. Characterization of cemented paste backfill pore structure using SEM and IA analysis. *B. Eng. Geol. Environ.* 67(2), 139–152.
- Rakotonimaro, T.V., Neculita, C.M., Bussière, B., Genty, T., Zagury, G.J., 2018. Performance assessment of laboratory and field-scale multi-step passive treatment of iron-rich acid mine drainage for design improvement. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25(18), 17575–17589.
- Samara, E., Matsi, T., Balidakis, A., 2017. Soil application of sewage sludge stabilized with steelmaking slag and its effect on soil properties and wheat growth. *J. Waste Manag.* 68, 378–387.
- Shariq, M., Prasad, J., Masood, A., 2010. Effect of GGBFS on time dependent compressive strength of concrete. *Constr. Build. Mater.* 24, 1469–1478.
- St-Laurent, S., Burelle, S., Ouellette, H., 2011. Lignes directrices sur la gestion des matières résiduelles et des sols contaminés traités par stabilisation et solidification (Guidelines for the Management of Residual Material and Contaminated Soil Treated by Stabilization and Solidification), Québec, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, ISBN 978-2-550-62938-2, 40 p. (http://www.environnement.gouv.qc.ca/matieres/mat_res/ld-gestion-matres-sols-stabilisation-solid.pdf) (last access November 15, 2019).
- Stolz, J., Boluk, Y., Bindiganavile, V., 2019. Wood ash as a supplementary cementing material in foams for thermal and acoustic insulation. *Constr. Build. Mater.* 215, 104–113.
- Taylor, H.F.W., 1997. *Cement Chemistry*, Thomas Telford, Science, 459 p.

- Toutanji, H., Delatte, N., Aggoun, S., Duval, R., Danson, A., 2004. Effect of supplementary cementitious materials on the compressive strength and durability of short-term cured concrete. *Cement Concrete Res.* 34(2), 311–319.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1989. Stabilization/Solidification of CERCLA and RCRA wastes: Physical tests, chemical testing procedures, technology screening, and field activities. EPA/625/6-89/022. Cincinnati, OH, 79 p.
- USEPA, 1992. Method 1311: toxicity characteristic leaching procedure, SW-846: Test methods for evaluating solid waste - Physical/Chemical Methods. Washington, D.C. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/1311.pdf> (last access November 15, 2019).
- USEPA, 1994. Method 1312: synthetic precipitation leaching procedure, SW-846: part of test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/1312.pdf> (last access November 15, 2019).
- USEPA, 2017. Method 1315: mass transfer rates of constituents in monolithic or compacted granular materials using a semi-dynamic tank leaching procedure. https://www.epa.gov/sites/production/files/2017-10/documents/method_1315_-_final_8-3-17.pdf (last access November 15, 2019).
- Varitis, S., Kavouras, P., Pavlidou, E., Pantazopoulou, E., Vourlias, G., Chrissafis, K., Zouboulis, A.I., Karakostas, T., Komninou, P., 2017. Vitrification of incinerated tannery sludge in silicate matrices for chromium stabilization. *J. Waste Manag.* 59, 237–246.
- Vidhya, N., Chinthaka, P.M.A., Mallawaarachchi, O.V., Wijesinghe, J.Y.B., Rathnasiri, H.M.S.C., Perera, S.V.T.J., 2018. Effect of silica fume and fly ash on properties of concrete mixtures using river sand and manufactured sand. In: Proc. of The 6th International Symposium on, Advances in Civil and Environmental Engineering Practices, for Sustainable Development, Sri Lanka, March, 15.
- Yuksel, I., 2018. Chapter 12 - Blast-furnace slag. Editor(s): Rafat Siddique, Paulo Cachim. In *Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering, Waste and Supplementary Cementitious Materials in Concrete*, Woodhead Publishing, 361–415 p.

CHAPITRE 10 DISCUSSION GÉNÉRALE

En absence de mesure de prévention et de traitement de la contamination, les activités minières peuvent avoir des impacts négatifs sur l'environnement. Dans les sites miniers en activité, orphelins ou restaurés, l'exposition des déchets miniers à l'oxygène et à l'eau entraîne la formation du DMA avec de fortes concentrations en métaux, en métalloïdes et en sulfates. Ces eaux acides sont toxiques et, lorsqu'elles sont mélangées à des eaux souterraines, des eaux de surface et /ou des sols, peuvent entraîner des effets indésirables sur le milieu naturel. Les processus de génération du DMA sont longs et peuvent durer des centaines voire des milliers d'années après la cessation des activités minières. Généralement, les eaux minières peuvent être traitées selon deux approches génériques, en utilisant soit les systèmes de traitement actif soit les systèmes de traitement passif. Dans les deux systèmes, le DMA est traité en faisant intervenir différents mécanismes et réactions (bio)géochimiques (ex. précipitation, sorption, échange, etc.) conduisant à la génération d'un nouveau déchet solide (généralement sous forme de boue) riche en métaux et en sulfates. Dès l'apparition des premiers symptômes de perte de réactivité ou en fin de vie, les systèmes de traitement passif devraient être excavés et remplacés. Par contre, lors de l'excavation de ces systèmes, les solides post-traitement sont exposés à l'oxygène et à l'eau et pourraient générer un drainage contaminé. Des études antérieures ont montré que, en fonction de la technologie de traitement utilisée (chimique et / ou biochimique) et de la qualité du DMA, ces résidus présentent différentes stabilités et leur comportement environnemental est difficile à prévoir (Simonton et al., 2001; Jong et Parry, 2005; Macías et al., 2012a; Genty et al., 2012a; Kousi et al., 2018). Par conséquent, la gestion cas par cas des résidus post-traitement doit être bien réalisée pour éviter tout impact environnemental négatif qui pourrait se produire lors de leur excavation et afin d'anticiper leur devenir (stabilité pour la (co-)déposition, réutilisation potentielle ou traitement).

Cependant, dans la littérature, malgré l'étude intensive de l'efficacité du traitement du Fe-DMA par les systèmes passifs qui semblent une option prometteuse pour le traitement de la forte contamination (métaux et sulfates), il n'y a pas d'études qui ont été réalisées pour évaluer la mobilité des contaminants provenant des systèmes passifs du Fe-DMA qui comportent, à la fois, des RPB et SAD. Également, aucune étude n'a évalué l'effet du climat (semi-nordique) sur la stabilité des boues de traitement passif du Fe-DMA.

Dans ce contexte, l'objectif du présent projet a été d'évaluer les conditions de stabilité et les risques environnementaux potentiels des résidus post-traitement riches en métaux (Fe, en particulier) et en sulfates provenant de deux filières différentes, une au laboratoire et l'autre sur le terrain, générés lors du traitement passif du Fe-DMA. Également, le traitement par S/S des résidus post-traitement provenant de la FT a aussi été évalué et testé comme une option de gestion durable permettant de limiter les impacts environnementaux à long terme de ces résidus.

Pour ce faire, de la caractérisation physicochimique et minéralogique ainsi que des tests de lixiviation et des essais cinétiques ont été réalisés afin d'évaluer la mobilité des contaminants et de statuer sur la stabilité des résidus post-traitement. Ensuite, afin de contrôler la réactivité des contaminants dans les solides en provenance de la FT, ces derniers ont fait l'objet d'un traitement par S/S. Les solides traités ont été caractérisés du point de vue minéralogique et ont subi des tests de lixiviation statique et semi-dynamique pour l'évaluation de leur comportement environnemental ainsi que l'efficacité du traitement.

Ce chapitre apporte plus de détails des aspects qui ont été brièvement abordés dans les chapitres précédents et qui sont essentiels pour mieux comprendre les principaux paramètres qui pourraient influencer la stabilité des boues de traitement passif du DMA ainsi que leur mode de gestion.

10.1 Échantillonnage et conservation des échantillons

D'une façon générale, les résidus post-traitement de la FL ont été collectés, après plus d'un an de traitement, à partir de trois unités (montées sous forme de colonnes en série): une unité de type cendre de bois-SAD (CB50-A) qui a été utilisée pour prétraiter le Fe, un RPB qui a été utilisé pour traiter les sulfates et une unité de polissage type calcite-SAD (C50). Pour le reste du chapitre, les résidus de la colonne CB50-A seront notés CB50. Les composantes des substrats de la FL sont les suivantes (Rakotonimaro et al., 2018) :

- 2 unités de prétraitement du Fe (50% copeaux de bois et 50% cendre de bois : CB50-A et CB50-B)
- 1 unité de traitement des SO_4^{2-} (10% de sable, 40% de copeaux de bois, 20% de fumier de poulet, 10% de compost et 20% de calcite : RPB)
- 1 unité de polissage (50% de calcite et 50% de copeaux de bois : C50).

Pour plus de représentativité, l'échantillonnage des solides à partir de chacune des trois colonnes a été réalisé à trois niveaux: la partie supérieure (50-60 cm), la partie inférieure (0-10 cm) et la partie centrale, au milieu (30-40 cm) (Figure 10.1). Avant de les analyser, les solides ont été bien identifiés et scellés dans des récipients à double fermeture (Ziploc), pour éviter toute altération, et ensuite stockés à $T < 4^{\circ} \text{C}$.

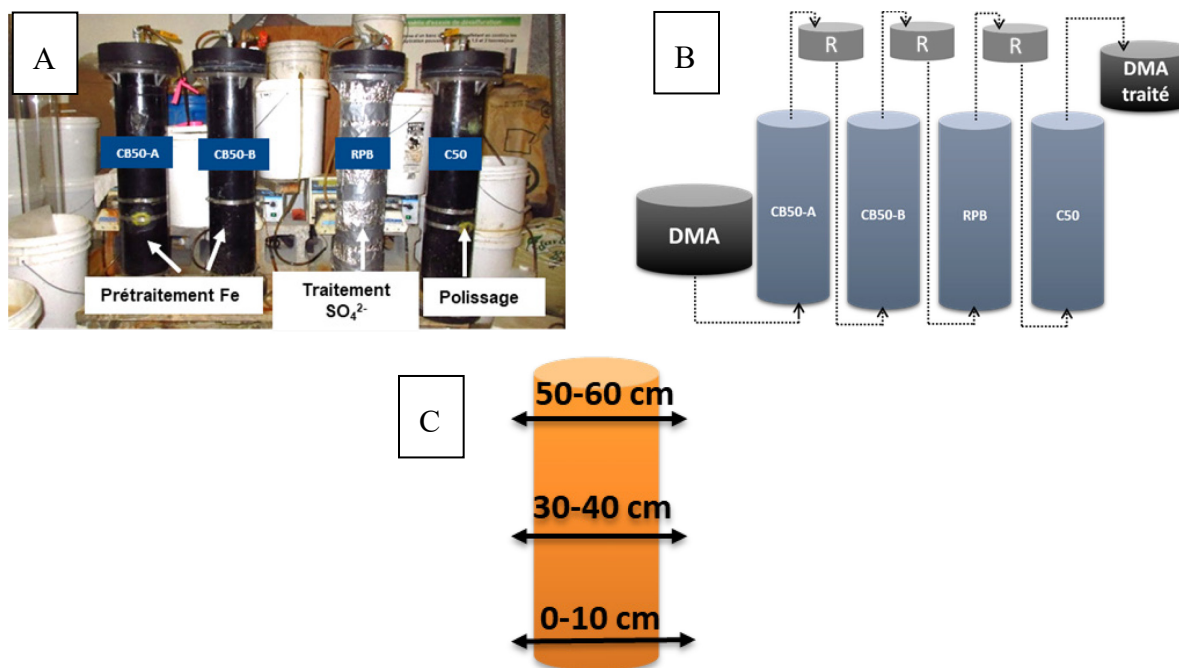


Figure 10.1 A) et B) Filière de traitement du Fe-DMA au laboratoire, C) Échantillonnage des résidus post-traitement pour les colonnes CB50-A, RPB et C50

Les résidus post-traitement de la FT ont été collectés du système installé sur le site minier restauré Lorraine (Latulipe, Témiscamingue, Québec) après plus de 6 ans de traitement. Cette filière est composée de trois unités : une unité de traitement des sulfates et de production d'alcalinité (RPB1), une unité de traitement du Fe (CB) et une unité de polissage (RPB2). Pour avoir plus de représentativité, les solides ont été échantillonnés à l'entrée (In) et à la sortie (Out) de chaque unité de traitement: à 20 cm de profondeur, à 2 m après chaque piézomètre et à 1 m avant la fin de chaque unité (Figure 10.2). Les composantes des substrats de la FT sont les suivantes (Genty et al., 2016):

- 1 unité de neutralisation de l'acidité et de précipitation partielle des métaux (18% de copeaux de tremble, 10% de fumier de volaille, 12% de compost, 10% de sable et 50% de carbonate concassé- RPB1)

- 1 unité de traitement du Fe (100 % de cendres de bois- CB)
- 1 unité de polissage (36% de copeaux de tremble, 17% de fumier de volaille, 24% de compost, 21% de sable et 2% de carbonate concassé- RPB2).

Ces résidus post-traitement ont été stockés dans des seaux bien scellés et ont été stockés à $T < 4\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Trois échantillons d'eau (P2, P3 et P4) ont également été prélevés à partir des piézomètres installés à la sortie de chaque unité de traitement (Figure 10.2).

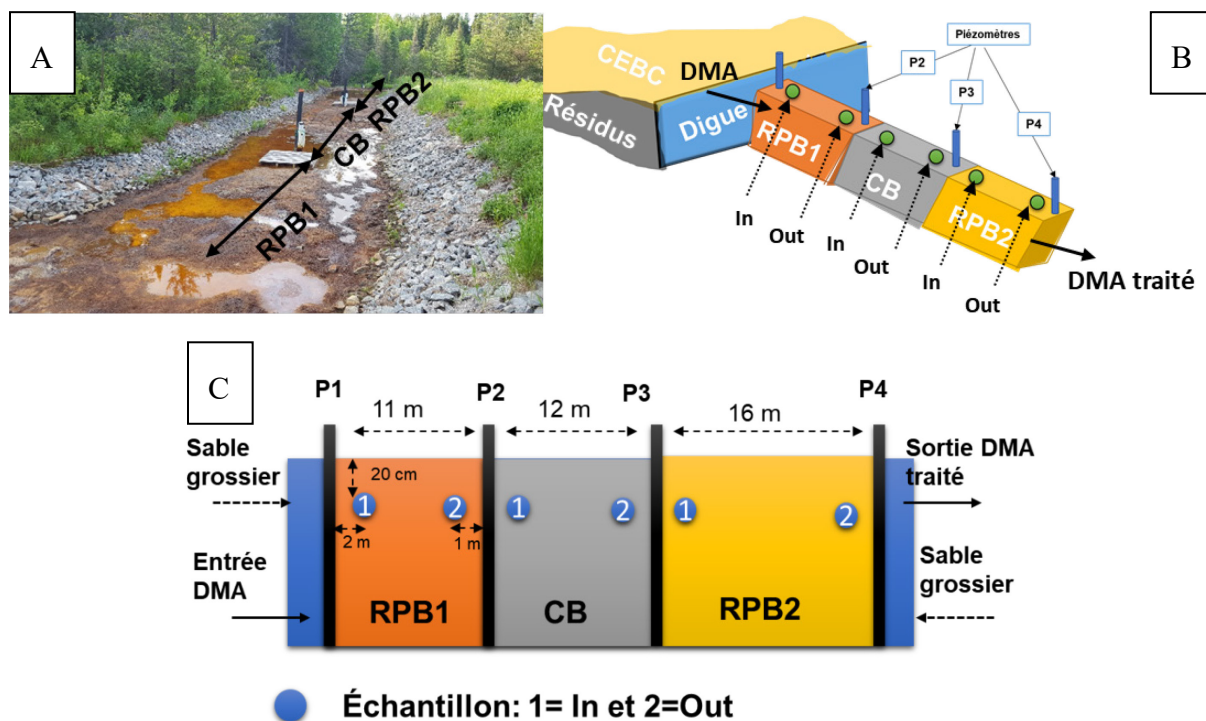


Figure 10.2 A) et B) Filière de traitement du Fe-DMA sur terrain, C) Échantillonnage des résidus post-traitement pour les unités RPB1, CB et RPB2

La manipulation des solides a été réalisée dans une chambre à atmosphère contrôlée (anaérobie sous N_2) afin d'éviter les modifications potentielles de la spéciation des métaux et du soufre.

Le temps qui s'est écoulé entre l'échantillonnage et la manipulation des différents échantillons (CB50, RPB, C50, RPB1-In, RPB1-Out, CB-In, CB-Out, RPB2-In et RPB2-Out) pour la préparation des différents essais n'a pas dépassé trois mois.

10.2 Caractérisation physicochimique et minéralogique des résidus post-traitement

La caractérisation physicochimique des résidus post-traitement de la FL a montré que ceux-ci avaient un pH de la pâte neutre voire faiblement basique (6.9-8.5) avec les valeurs les plus élevées dans l'unité de polissage C50 et les moins élevées dans les unités de prétraitement (CB50). Le pH de la pâte le plus bas dans CB50 est probablement dû à la forte acidité du DMA ayant alimenté cette unité de prétraitement ($\text{pH} = 3,04 \pm 0,45$). Pour les résidus CB50, les résultats ont indiqué que l'Al, le Fe et le Zn étaient principalement concentrés dans la couche inférieure, alors que le Mn était concentré dans la couche supérieure. Cependant, aucune différence significative pour le Cr n'a été observée entre les trois couches. Une teneur non négligeable en ST% (0,9–1,2%) a été trouvée dans toutes les couches des résidus CB50, ce qui indique une rétention importante des sulfates. De plus, le CT% était élevé (22,6–27,6%), tandis que la teneur en CI% était faible (<0,4%) dans ces solides. De même, le CI% était de 3 à 4 fois plus élevé dans les couches moyenne et supérieure par rapport à la couche inférieure. Pour les résidus du RPB, la concentration en Fe était légèrement plus élevée dans la couche inférieure par rapport aux couches moyenne et supérieure, respectivement. Cependant, aucune différence n'a été observée entre les trois couches pour l'Al, le Mn et le Zn. De plus, le ST% dans la couche inférieure du RPB était presque deux fois plus élevé que dans les couches moyenne et supérieure. De plus, indépendamment des couches, la teneur en CT% était élevée et similaire (21,0–23,7%), tandis que le CI% dans la couche inférieure était deux fois plus élevé que dans les couches moyenne et supérieure. Pour les résidus C50, presque aucune différence de concentration en Fe, en Al et en Mn n'a été observée entre les couches. De plus, les concentrations en Cr, en Cu et en Zn étaient inférieures à la limite de détection dans toutes les couches. Cependant, des concentrations élevées en Ca ont été trouvées dans toutes les couches provenant probablement de carbonates de calcium (dans des substrats) ou de la précipitation de minéraux secondaires porteurs de Ca (tel que le gypse). De plus, une faible ST% a été trouvée dans toutes les couches de C50 (<0,07%), tandis que le CT% était élevé (14,3–14,7%). Aucune différence en CI% (10,8%) n'a été trouvée entre les couches, alors qu'elle était 8 à 36 fois plus élevée que dans le RPB et CB50, respectivement.

La caractérisation physicochimique des résidus post-traitement de la FT a montré que ceux-ci avaient un pH de la pâte très proche de la neutralité voire neutre pour tous les résidus. Pour les

résidus de l'unité RPB1, une rétention élevée en Al a été trouvée dans l'entrée de l'unité, tandis que les distributions du Mn et du Fe étaient presque les mêmes entre l'entrée et la sortie de l'unité. Cependant, le Cr était 3 fois plus élevé à la sortie qu'à l'entrée. De même, le ST% était 3,5 fois plus élevé à la sortie par rapport à l'entrée, ce qui indique une rétention importante des sulfates dans cette unité. De plus, une teneur non négligeable en CI% (0,65–6,02%) a été trouvée dans cette unité. Notamment, la teneur en CI% était 9,2 fois plus élevée dans la sortie que dans l'entrée. La forte acidité du DMA qui alimente directement le RPB1 pourrait expliquer ces observations. La teneur en CT% était plus faible dans l'entrée, ce qui indique une possible dégradation avancée du carbone organique. Pour les solides en provenance de l'unité CB, pratiquement aucune différence n'a été observée entre l'Al, le Ba, le Cr, le Fe, le Mn, le Zn et la teneur en CI% entre l'entrée et la sortie. Cependant, la teneur en Ca était environ 1,6 fois plus élevée à la sortie qu'à l'entrée. Au même temps, la teneur en ST% était d'environ 1,6 fois dans l'entrée par rapport à la sortie, tandis que le Ni n'a été trouvé que dans l'entrée de l'unité. Pour les résidus de l'unité RPB2, les concentrations en Al, en Ba et en Cr ne variaient que légèrement entre l'entrée et la sortie. Néanmoins, la concentration en Fe était deux fois plus élevée à la sortie qu'à l'entrée. De même, la teneur en ST% a eu tendance à augmenter dans la sortie, où il était environ 2,5 fois plus élevée que dans l'entrée. De plus, contrairement au Fe et au ST%, les concentrations en Zn et en Mn dans l'entrée étaient jusqu'à 2,2 fois supérieures à celles dans la sortie.

La caractérisation minéralogique a montré que le Fe était principalement sous la forme d'oxy-hydroxydes dans tous les résidus, sous forme d'hématite, de goethite et de magnétite. Également, les sulfates ont été retenus dans ces solides soit sous forme de gypse soit sous forme de soufre natif ou les deux. En effet, les sulfates ont été retenus sous la forme du soufre natif dans toutes les unités de la FL et dans les résidus RPB2 de la FT. L'Al était sous forme d'hydroxyde (gibbsite) dans toutes les unités. Par ailleurs, la calcite a été trouvée dans tous les solides post-traitement en concordance avec la teneur résiduelle du potentiel de neutralisation (CI%). De la dolomite a été trouvée dans le RPB1 de la FT, probablement d'origine secondaire issue de la dissolution de la calcite et en présence de la matière organique et de l'activité bactérienne. Bien que les calculs d'équilibre thermodynamique aient suggéré la présence de sulfures métalliques (ex. pyrite, pyrrhotite, troilite, sphalérite) dans les deux bioréacteurs de la FT et des oxy-hydroxy-sulfates (ex. jarosite) dans l'unité CB de la FT, leurs identifications par le MEB, la DRX et l'XPS étaient impossibles étant donné que ces minéraux secondaires (nouvellement formés) sont très instables et

pourraient se transformer suite à l'altération avec l'oxygène de l'air et l'eau. Néanmoins, la présence du liquide noirâtre et la forte odeur en H_2S typique de la présence des sulfures pourraient confirmer ces résultats de modélisation.

10.3 Stabilité chimique des résidus post-traitement

10.3.1 TCLP

L'objectif principal du test TCLP était de classer les résidus, simuler la lixiviation qui pourrait avoir lieu une fois que les résidus ont été éliminés dans une décharge (ex. déchets municipaux) et déterminer si un prétraitement des résidus est nécessaire avant leur élimination. Généralement, une différence de la stabilité chimique a été trouvée entre les résidus post-traitement en provenance de la FL et de la FT. Vu que les limites TCLP ne prennent pas en considération tous les contaminants présents dans les résidus post-traitement, d'autres limites réglementaires ont été rajoutées (CQES, UTS et CCC) afin de mieux classer ces résidus. Également, dépendamment des seuils règlementaires appliqués, les résultats du test TCLP ont montré que certains métaux pourraient être mobilisés à partir des résidus alors que d'autres sont stables.

Tout d'abord, pour la FL, les résidus CB50 ont lixivié des concentrations plus faibles en Ba, en Cr, en Fe et en Mn dans la couche supérieure alors que des concentrations plus élevées de Cu, Ni et Zn ont été trouvées dans cette couche par rapport à la couche inférieure. Aucune différence n'a été observée pour la lixiviation de l'Al entre les trois couches. Pour les résidus du RPB, aucune variation de l'Al et du Cu n'a été observée entre les trois couches non plus, tandis que les concentrations en Ba étaient deux fois plus élevées dans la couche supérieure par rapport à la couche inférieure. En outre, la concentration en Fe dans la couche intermédiaire était jusqu'à 2 et 5 fois plus élevée par rapport aux couches inférieure et supérieure, respectivement. Inversement, les concentrations en Mn lixiviées dans la couche intermédiaire étaient plus faibles par rapport à celles des couches supérieure et inférieure. Pour les résidus C50, aucune différence de la lixiviation du Fe et de l'Al n'a été observée entre les différentes couches. Toutefois, des concentrations plus élevées en Ba, en Mn et en Zn et plus faibles en Ni ont été trouvées dans la couche supérieure par rapport aux couches inférieure et intermédiaire.

Les concentrations en Al, en Fe et en Ba étaient inférieures aux limites réglementaires (CQES, TCLP, UTS et CCC) pour tous les résidus post-traitement de la FL (Figure 10.3). En revanche, la

concentration en Cu dans CB50 et C50 ont légèrement dépassées les limites des CQES. Pareil pour le Mn, sa concentration était supérieure aux limites des CQES. Par ailleurs, pour le Ni et le Zn, leurs concentrations ont dépassées les deux limites réglementaires des CQES et CCC pour tous les résidus. Également la concentration en Ba a dépassé les limites CQES pour tous les résidus. Par conséquent, une possibilité de mobilisation du Mn, du Ni, du Cu et du Zn pourrait se produire une fois que les résidus sont entreposés. Ainsi, les résidus de la FL sont considérés lixiviables et pourraient engendrer des effets néfastes au milieu naturel adjacent une fois excavés et non-correctement déposés. Cependant, si les standards TCLP et UTS seulement sont été pris en considération, tous les résidus post-traitement pourraient être considérés dans ce cas comme non-dangereux. En effet, bien que la concentration en Zn à partir des résidus CB50 étaient supérieures aux limites de l'UTS, ces résidus sont considérés aussi non dangereux étant donné que le Zn n'est pas un contaminant dangereux sous-jacent. Ainsi, basé sur les standards TCLP et UTS uniquement, les résidus post-traitement de la FL ne nécessitent pas un traitement préalable et pourraient être co-déposés avec les déchets municipaux.

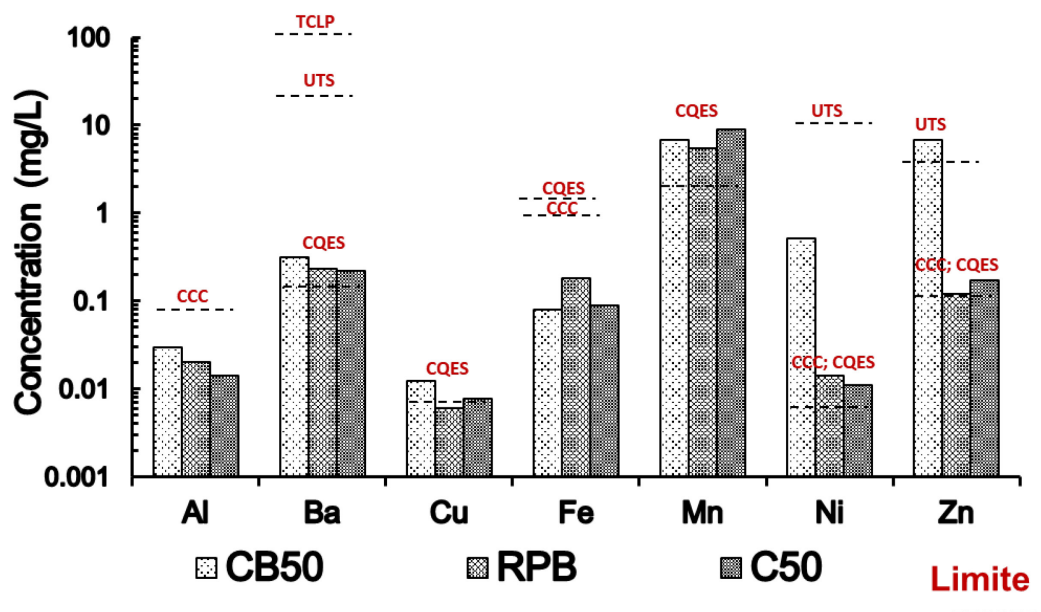


Figure 10.3 Comparaison des concentrations en métaux (Al, Ba, Cu, Fe, Mn, Ni et Zn) dans les lixiviats TCLP issus des résidus de la FL avec les limites réglementaires

Pour la FT, les lixiviats issus des résidus RPB1 (In & Out) avaient des concentrations en Fe, Al, Ni et Zn supérieures à l'entrée comparativement à la sortie de l'unité. Précisément, la concentration de Fe dans RPB1-In était 182 fois plus élevée que dans RPB1-Out. Également, une lixiviation plus

élevée en Mn a été observée à partir de RPB1-Out. Pour les lixiviats issus des résidus CB (In et Out), il n'y avait pratiquement aucune variation de la lixiviation en Al, en Ca et en Fe entre l'entrée et la sortie de l'unité. Cependant, les concentrations en Ba et en Ni étaient plus élevées dans le CB-In que dans le CB-Out. À l'inverse, les concentrations en Zn et en Mn étaient plus élevées dans le CB-Out que dans le CB-In. En outre, de faibles concentrations en Cu et en Cr ont été lixiviées par les résidus CB. Pour les résidus de l'unité RPB2, l'Al, le Ba, le Mn et le Zn étaient fortement lixiviés à partir des résidus de RPB2-In par rapport à RPB2-Out. Des concentrations plus élevées en Fe et en Ni ont été observées à partir des résidus RPB2-Out par rapport aux résidus RPB2-In.

La comparaison des moyennes (In et Out) des concentrations en métaux de chaque unité de traitement de la FT en fonction des limites réglementaires sont présentées dans la Figure 10.4. Les concentrations en Al, en Mn, en Ni et en Zn dans les lixiviats RPB1, CB et RPB2 ont dépassés les limites fixées par les CQES et les CCC, indiquant ainsi une mobilisation potentielle de ces métaux lors de l'entreposage de ces résidus. Également, des concentrations élevées en Fe ont été trouvées dans les lixiviats issus des résidus RPB1 et RPB2 et qui ont largement excédées les limites réglementaires (CQES et CCC). En parallèle, les concentrations en Ba ont légèrement dépassées les limites CQES pour les résidus CB et RPB2.

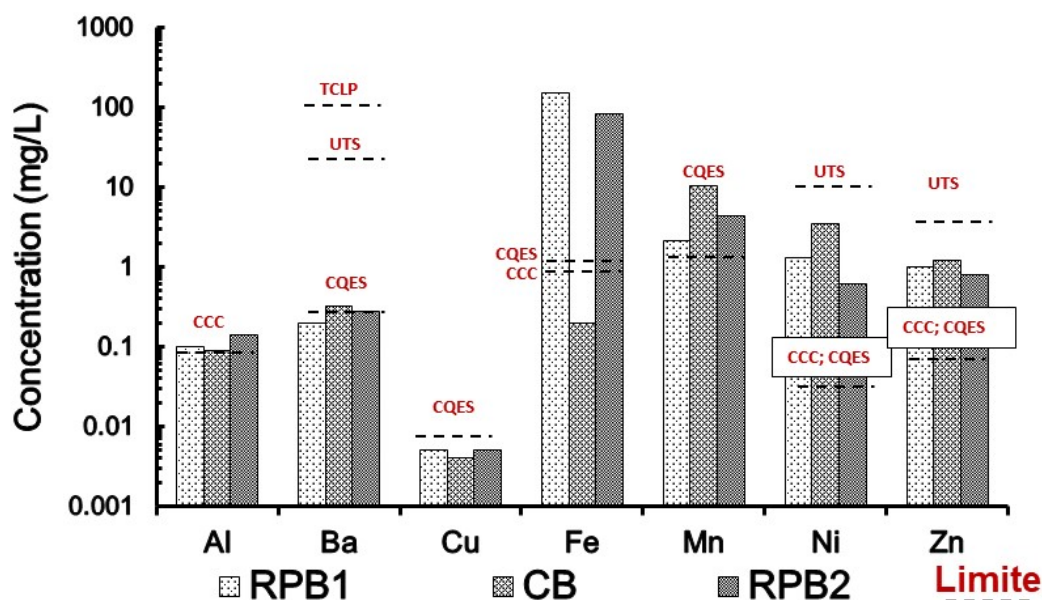


Figure 10.4 Comparaison des concentrations moyennes (In et Out) en métaux (Al, Ba, Cu, Fe, Mn, Ni et Zn) dans les lixiviats TCLP issus des résidus de la FT avec les limites réglementaires

Ainsi, tous les résidus de la FT sont considérés comme lixiviables. En revanche, comme pour le cas des résidus de la FL, si les standards TCLP et UTS seulement sont pris en considération, les résidus post-traitement sont considérés non-dangereux et pourraient être co-déposés avec les déchets municipaux.

10.3.2 Essais de lixiviation à pH-dépendant

Étant donné que le test TCLP tout seul n'est pas capable de correctement classer les résidus post-traitement et suite à l'inconsistance obtenue dans la classification (non-dangereux et lixiviable), l'essai de lixiviation à pH-dépendant a été utilisé pour mieux comprendre la stabilité de ces résidus. L'objectif principal de ce test était d'évaluer le comportement des contaminants dans différentes conditions environnementales (acide, neutre et basique) en fonction du pH pour simuler les scénarios de co-déposition des résidus avec d'autres déchets ou sous l'eau.

Pour les résidus de la FL, les résultats ont montré que les résidus de l'unité de polissage C50 résistaient le plus aux attaques acides (C50 > RPB > CB50). Cependant, les résidus de la FT ont montré un comportement un peu différent des solides de la FL où l'unité de polissage (RPB2) résistait le moins aux agressions acides. En général, la lixiviation des contaminants (ex. Al, Fe, Cu, Ni et Zn) augmentait lorsque le pH diminuait. De plus, de fortes concentrations de ces éléments ont également été lixiviées dans la zone de pH alcalin.

Pour les résidus de la FL, une lixiviation importante en Al provenant des résidus CB50 et RPB a été observée à un pH < 5, surtout dans les résidus CB50. Cependant, la concentration en Al était faible sur toute la plage de pH pour les résidus C50. Par ailleurs, la concentration en Fe était faible (< 0,2 mg/L) pour tous les solides de la FL à un pH de 6,5-8. En dehors de cette plage, les concentrations étaient significativement élevées surtout dans les lixiviats des résidus CB50. Des concentrations élevées en Ni ont été trouvées à pH acide et fortement basique pour les résidus CB50 et RPB tandis que la lixiviation du Ni à partir des résidus C50 était faible sur toute la plage de pH. Cependant, les concentrations en Ni dans les deux résidus CB50 et RPB respectent les limites réglementaires pour un pH 7-12. La dissolution du Zn était maximale à un pH < 6, où les résidus CB50 présentaient les concentrations les plus élevées. De plus, des concentrations élevées en Cu ont été trouvées à pH acide (pH < 5) et fortement alcalin (pH > 12) pour les résidus CB50 et RPB. Cependant, quelles que soient les valeurs du pH, la concentration en Cu dans les lixiviats des

résidus C50 était faible. Par conséquent, pour tous les éléments, une faible mobilisation des métaux a été trouvée aux pH 7–9 pour tous les résidus post-traitement de la FL.

Pour les résidus de la FT, des concentrations élevées en Al ont été observées à un pH < 5,5 et à un pH > 7,5, dépassant les limites réglementaires dans les lixiviats de tous les résidus. De plus, les concentrations en Fe dans le lixiviat à partir des résidus CB-In et CB-Out étaient plus élevées par rapport à celles des autres résidus. Au même temps, des concentrations importantes en Fe ont été trouvées à un pH < 6,5 et un pH > 8,5, dépassant les limites réglementaires à partir de tous les résidus. De plus, quel que soit le pH, l'As était faiblement lixivié (<0,1 mg/L) à partir des résidus RPB1 (In et Out). Simultanément, les concentrations en As provenant de CB (In et Out) et de RPB2 (In et Out) étaient faibles (0,15 mg/L) pour un pH de 4,0-12,0. Cependant, en dehors de cette plage de pH, une lixiviation importante en As a été notée, en particulier à partir des résidus CB-Out. De plus, dépendamment des limites réglementaires, des concentrations significatives en Zn et en Ni ont été lixiviées à partir de tous les résidus de la FT. En se basant sur les limites de la D019 et du REMMMD, les concentrations en métaux, à l'exception du Fe, dans les lixiviats provenant des résidus des unités RPB1 et RPB2 étaient faibles pour un intervalle de pH 4,5–12,0. Toutefois, si l'on tient compte des limites du CQES, la lixiviation des métaux, à l'exception du Fe, à partir de ces résidus n'est stable qu'à un pH de 5,5–9,0. Par contre, si la concentration du Fe était prise en compte, la zone de stabilité devient plus étroite pour un pH 6,5–8,5. Comme pour le cas du test TCLP, le choix du niveau réglementaire est un paramètre très important à prendre en considération lors de l'évaluation du comportement environnemental des résidus. Par exemple, de fortes concentrations en Zn (> D019 et REMMMD) ont été lixiviées de tous les résidus à pH < 4 et pH > 9,5. Cependant, compte tenu des limites CQES, la plage de stabilité du Zn a considérablement diminué (pH 7,0–8,5). De même, la concentration en Ni était stable (< limites D019 et REMMMD) pour tous les résidus dans une plage de pH étendue (4,5–12,0), tandis que, compte tenu des limites CQES, la zone de stabilité est devenue plus étroite (pH de 6,5–8,0). En général, une faible mobilisation de tous les éléments à partir des résidus post-traitement de la FL a été constatée dans un intervalle de pH 7–8.

Dans l'ensemble, pour tous les résidus post-traitement de la FL et de la FT, le contact avec l'eau de pluie (pH ~ 5,5) n'est pas recommandé. De plus, tous les résidus ne pouvaient pas être stockés ou éliminés avec les déchets acides (ex. sols acides et boues d'huile moteur etc.) ou alcalins (ex. boues rouges de la sidérurgie, déchets de l'incinération, déchets de désulfuration des gaz de combustion,

scories d'aciérie etc.). Par conséquent, afin de contrôler la mobilité potentielle des contaminants dans tous les résidus, il est recommandé d'entreposer ces résidus dans un milieu à un pH neutre à légèrement basique. En dehors de cette plage de pH, les contaminants présents dans tous les résidus pourraient potentiellement être mobilisés et dépasser les limites réglementaires.

10.3.3 Comportement géochimique des résidus post-traitement

Étant donné que les essais statiques ont une durée très courte (18 heures pour TCLP et maximum 72 heures pour l'essai de lixiviation à pH-dépendant) et afin de mieux comprendre le comportement environnemental de ces résidus, des essais cinétiques ont été utilisés. Ces tests visent à accélérer et à prévoir le comportement géochimique des résidus et à mieux représenter les conditions de lixiviation sur le terrain. Également, ces essais qui sont réalisés sous plusieurs cycles M/S permettent d'évaluer le comportement géochimique des résidus post-traitement suite aux altérations avec l'eau et l'oxygène. Également, en plus des cycles M/S, les résidus de la FL ont subi des cycles G/D pour mieux comprendre l'effet des conditions semi-nordique (subarctique) sur le comportement de ces derniers.

Pour les résidus de la FL, les résultats des essais cinétiques sous les cycles M/S et G/D avaient un pH neutre et légèrement alcalin (6,8–8,2) qui tendait à augmenter tout au long de l'essai. Les valeurs de la conductivité étaient élevées dans les lixiviats des résidus CB50 en accord avec les fortes concentrations en métaux (Fe, Mn, Zn, Cu et Ni) et en sulfates. Malgré sa teneur élevée, le Fe était sporadiquement lixivié à partir de résidus de C50 et PBR et dont les concentrations étaient inférieures aux limites réglementaires (D019 et CQES). Cependant, la lixiviation du Fe à partir des résidus CB50 était légèrement élevée (> CQES) mais n'excédait pas la limite D019. À l'exception des résidus C50, les concentrations en sulfates à partir des résidus CB50 et RPB étaient élevées et avaient tendance à diminuer progressivement au cours de l'essai. Néanmoins, de faibles concentrations en sulfates ont été lixiviées à partir des résidus C50. De plus, des concentrations élevées en Mn ont été trouvées dans les lixiviats des résidus CB50 et le RPB (> CQES) par rapport aux résidus C50. Des concentrations significatives en Ba ont été lixiviées à partir de tous les résidus (> CQES) et avaient tendance à diminuer tout au long de l'essai. De plus, il y avait une forte lixiviation du Cu (> CQES) à partir des résidus CB50 et RPB et sa concentration avait tendance à diminuer de manière continue jusqu'à épuisement. Cependant, presque aucune concentration en Cu n'a été détectée dans les lixiviats des résidus C50. Malgré les faibles teneurs en Ni (5 mg/kg) dans

tous les résidus post-traitement de la FL, leurs concentrations dans les lixiviats de CB50 et RPB étaient non négligeables et ont dépassées les limites réglementaires ($>$ CQES) comparativement aux résidus C50. Finalement, les concentrations en Zn dépassaient les limites réglementaires ($>$ D019 et CQES) pour les résidus CB50.

Pour les cycles G/D, les résultats ont montré que ces derniers augmenteraient le potentiel de lixiviation des métaux à partir des résidus post-traitement de la FL (Figure 10.5).

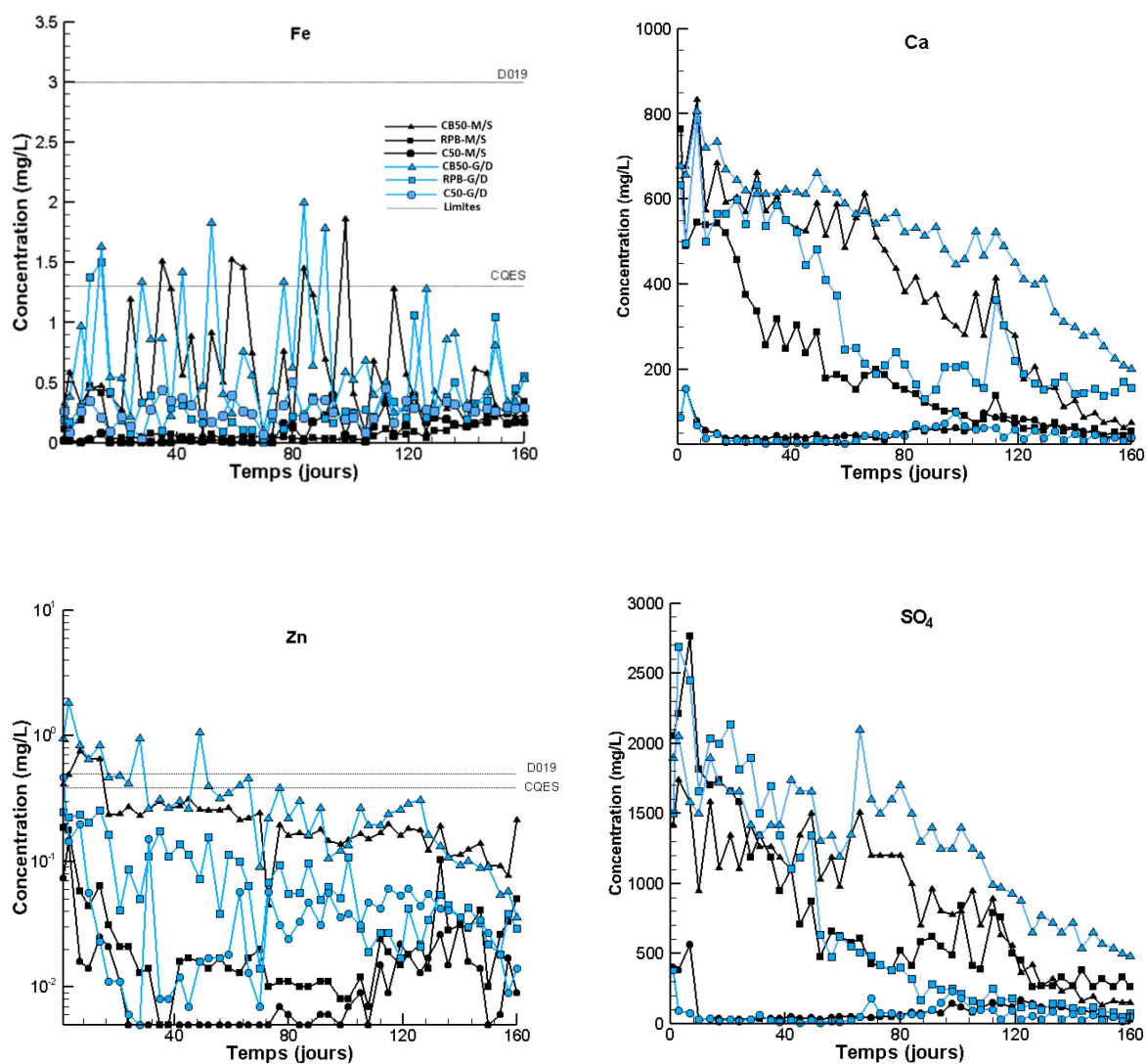


Figure 10.5 Évolution des concentrations (mg/L) en éléments chimiques (Fe, Ca, Zn et sulfates) dans les lixiviats des essais cinétiques sous des cycles M/S et G/D à partir des résidus CB50, RPB et C50

D'une façon générale, l'augmentation de la lixiviation en éléments chimiques se produit dès les premiers cycles G/D à partir de tous les résidus post-traitement (Figure 10.5). Par ailleurs, la lixiviation du Fe et du Zn à partir des résidus CB50 était beaucoup plus élevée ($> \text{CQES}$) durant les cycles G/D. Par ailleurs, la lixiviation du Fe était multipliée par 1,6 (pour les résidus CB50), 3,2 (pour les résidus C50) et 5,2 (pour les résidus RPB) pendant les cycles G/D par rapport aux cycles M/S. De même, la lixiviation du Zn était 2,4 fois (pour les résidus CB50), 4,9 fois (pour les résidus RPB) et 5 fois (pour les résidus C50) plus élevée pendant les cycles G/D par rapport aux cycles M/S (Figure 10.6).

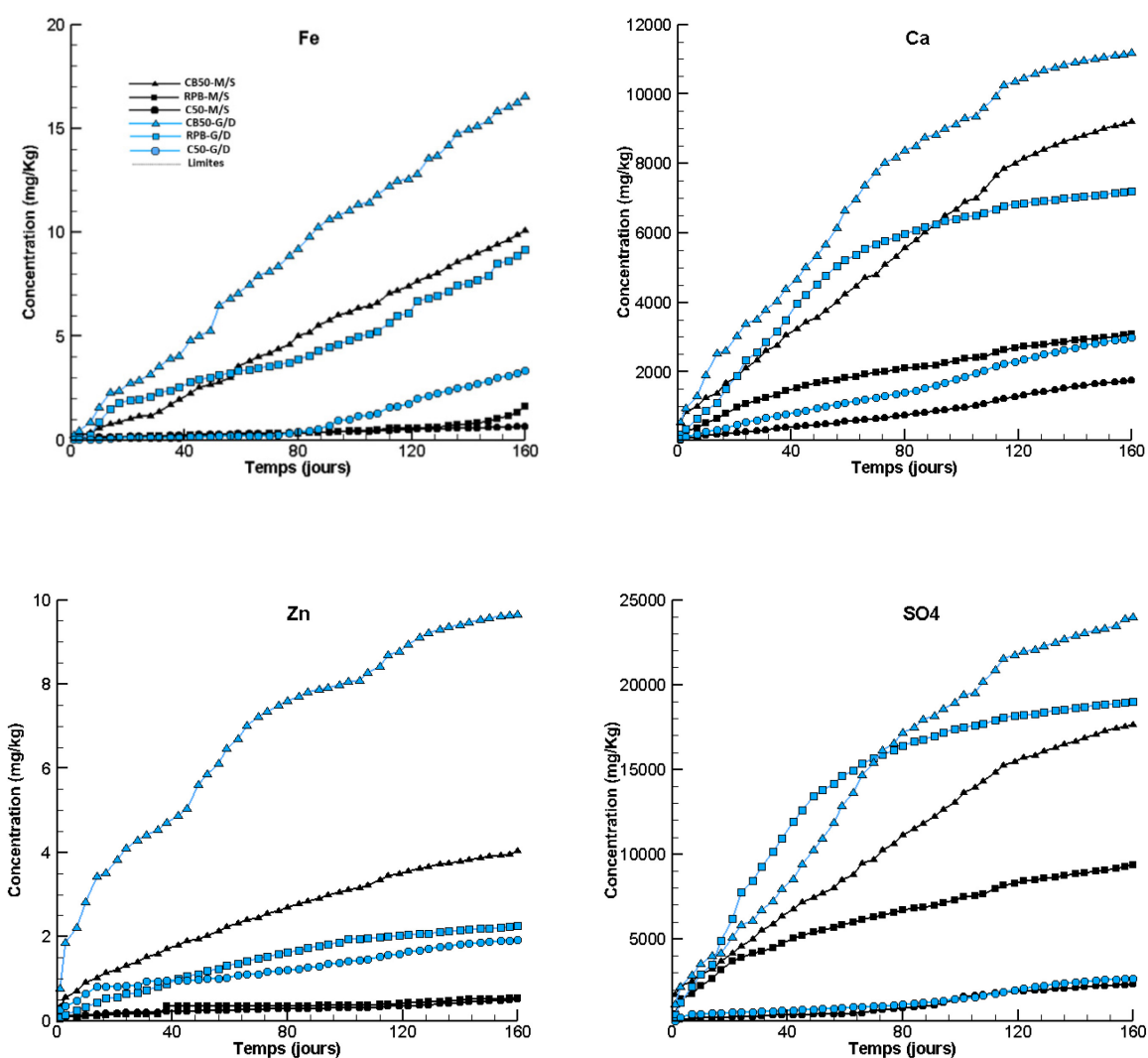


Figure 10.6 Concentrations cumulées (mg/kg) des principaux éléments chimiques (Fe, Ca, Zn et sulfates) dans les lixiviats de CB50, RPB et C50 sous les cycles M/S et G/D

À l'exception du Fe, un état pseudo-stationnaire a été observé pour le Ca, le Zn et les sulfates (Figure 10.6). Ces résultats suggèrent que lors de la fonte des neiges ou au début du printemps, des concentrations importantes en métaux (surtout en Fe) pourraient être libérées à partir des résidus post-traitement une fois entreposés. Ainsi, indépendamment du cycle de l'essai, les résidus post-traitement sont classés comme lixiviables pour plusieurs métaux (ex. Fe, Ni, Zn, etc.) et sulfates.

Pour les résidus de la FT, à l'exception des lixiviats en provenance des résidus RPB2 (In et Out), le pH était neutre et respectait les critères de décharge du Québec (6–9,5). En revanche, le pH dans les lixiviats des résidus RPB2-Out était fortement acide (valeur moyenne du pH = 2,5), indiquant ainsi un épuisement du potentiel de neutralisation dans ces résidus qui en accord avec la forte acidité (~ 2400 mg/L CaCO₃) et la faible teneur en Cl⁻. Les valeurs élevées de la conductivité dans les lixiviats des résidus RPB2-Out étaient en accord avec les fortes concentrations en métaux (ex. Fe, Zn, Ni, Mn) et sulfates provenant de ces résidus. En effet, des concentrations élevées en Fe (100 à 1000 mg/L) ont été trouvées dans les lixiviats des résidus RPB2-Out et qui étaient nettement supérieures aux CQES. Ces résultats pourraient s'expliquer par l'oxydation des minéraux sulfureux nouvellement formés et qui en accord avec la forte lixiviation des sulfates (1500–6000 mg/L). Toutefois, les concentrations en Fe étaient faibles dans les lixiviats des autres résidus. En plus, l'Al était fortement lixivié à partir de tous les résidus (> CQES), en particulier des résidus RPB2-Out. Même observation pour le Ni où sa concentration dépassait les limites CQES pour tous les résidus. Par ailleurs, le Mn était fortement lixivié au début du test (<28 jours), par les résidus CB-In et RPB2-Out. Au même temps, les résidus PBR2-Out présentaient la plus forte lixiviation du Zn et les concentrations de ce dernier dans les lixiviats des résidus CB-In et RPB2 (In et Out) dépassaient les QCES, alors qu'elles dépassaient sporadiquement la même limite pour les autres résidus. Pour tous les résidus de la FT, les concentrations élevées en métaux lourds et en sulfates étaient aussi lixiviés au début de l'essai cinétique suite à la lixiviation des premiers volumes des eaux interstitielles indiquant probablement un Fe-DMA non ou partiellement traité qui était déjà présent. Ces résultats suggèrent que le premier contact des résidus avec l'eau de pluie pourrait être dangereux et engendrer un dépassement des limites réglementaires pour plusieurs métaux (ex. As, Co, Cr, Cu, Fe, Mn et Pb) surtout à partir des résidus RPB2-Out.

Pour conclure, bien que les essais de lixiviation statique aient montré la possibilité de stockage dans un environnement à pH neutre, le comportement environnemental à long-terme a montré une

mobilisation potentielle de plusieurs métaux (ex. Fe, Ni, Cu, Zn), engendrant ainsi la formation d'un DMA ou d'un DMN à partir des résidus post-traitement.

10.3.4 Comparaison entre le test TCLP et les essais cinétiques

Les concentrations en métaux et en sulfates du test TCLP sont comparés aux concentrations maximales des mêmes éléments chimiques issus des essais cinétiques pour les résidus de la FL et la FT (Figure 10.7). Les comparaisons ont montré que, dépendamment de l'élément, les concentrations des métaux et des sulfates extraits pouvaient être plus élevées soient à partir des essais cinétiques, soient à partir du test TCLP. En effet, les concentrations en Ba, Mn, Ni et Zn à partir des résidus CB50 étaient plus élevées dans les lixiviats du test TCLP. Au même temps, les concentrations en Ba, Mn, Zn, Cu et Ni lixiviées à partir des résidus C50 étaient plus élevées dans le test TCLP. Des concentrations élevées en Ca ont été également trouvées dans les lixiviats C50, RPB1 (In et Out), CB (In et Out) et RPB2-In durant le test TCLP. Ceci est probablement due à la forte dissolution des carbonates pour neutraliser l'acidité de la solution de lixiviation (pH = 2,8). Par contre, les concentrations en Ca dans les lixiviats RPB2-Out étaient très proches pour les deux tests. Par ailleurs, une bonne corrélation a été trouvée pour les concentrations en Ba, Cu, Ca, Mn et Zn lixiviés à partir des résidus RPB et RPB2-In pour les deux tests. De plus, pour les résidus RPB2-Out, à l'exception du Ba et du Ca, les concentrations de tous les métaux étaient plus importantes lors des essais cinétiques. Ceci pourrait s'expliquer par les faibles valeurs de pH (2-3) dans les lixiviats des résidus RPB2-Out durant l'essai cinétique qui augmentaient la dissolution des minéraux et ainsi les concentrations en éléments. Par ailleurs, il était clair que l'essai TCLP n'estime pas correctement les concentrations en sulfates par rapport aux essais cinétiques. Généralement, les concentrations maximales obtenues lors des essais cinétiques correspondent aux premiers rinçages et ainsi, les résultats du test TCLP sont alors plus comparables aux résultats de rinçage des premières semaines lors des essais cinétiques. Également, le test TCLP est incapable d'estimer correctement la lixiviation des éléments si les résidus sont générateurs d'acide tel que le cas des résidus RPB2-Out.

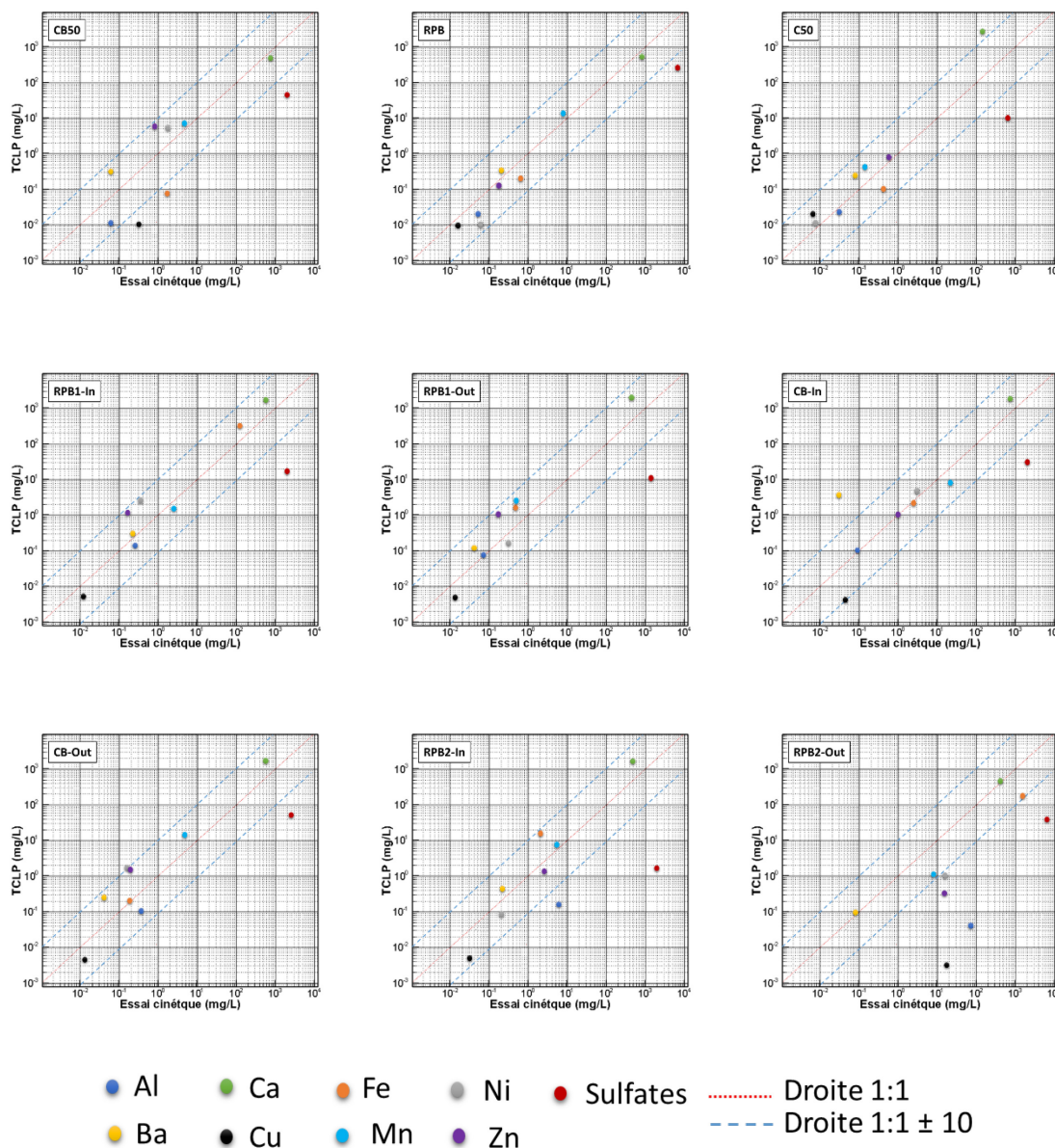


Figure 10.7 Comparaison des concentrations de l'essai de lixiviation TCLP avec les concentrations maximales (mg/L) de l'essai cinétique pour les résidus post-traitement

Toutefois, lors de la comparaison des concentrations en éléments chimiques du test TCLP aux concentrations moyennes des valeurs stabilisées (réponses géochimiques pseudo-stables) des mêmes éléments durant les essais cinétiques, il était évident que la lixiviation de la majorité des métaux était beaucoup plus élevée lors du test TCLP pour les résidus RPB, CB50, C50, RPB1 (In et Out) et CB (In et Out) (Figure 10.8). En revanche, pour les résidus RPB2-Out, les métaux étaient beaucoup plus lixiviés durant les essais cinétiques. Encore une fois, les faibles valeurs de pH (2-3)

dans les lixiviats de ces résidus expliquent ces résultats. Les résultats des concentrations moyennes des valeurs stabilisées en éléments chimiques à partir des essais cinétiques correspondent aux résultats de lixiviation à long terme des métaux et des sulfates. Ces résultats montrent que les résultats du test TCLP sont assez différents et surestiment donc la lixiviation à long-terme de certains métaux (ex. Ba, Zn, Ni, Mn etc.) pour les résidus qui avaient un pH neutre ou faiblement basique (RPB, CB50, C50, RPB1 (In et Out) et CB (In et Out)) durant les essais cinétiques.

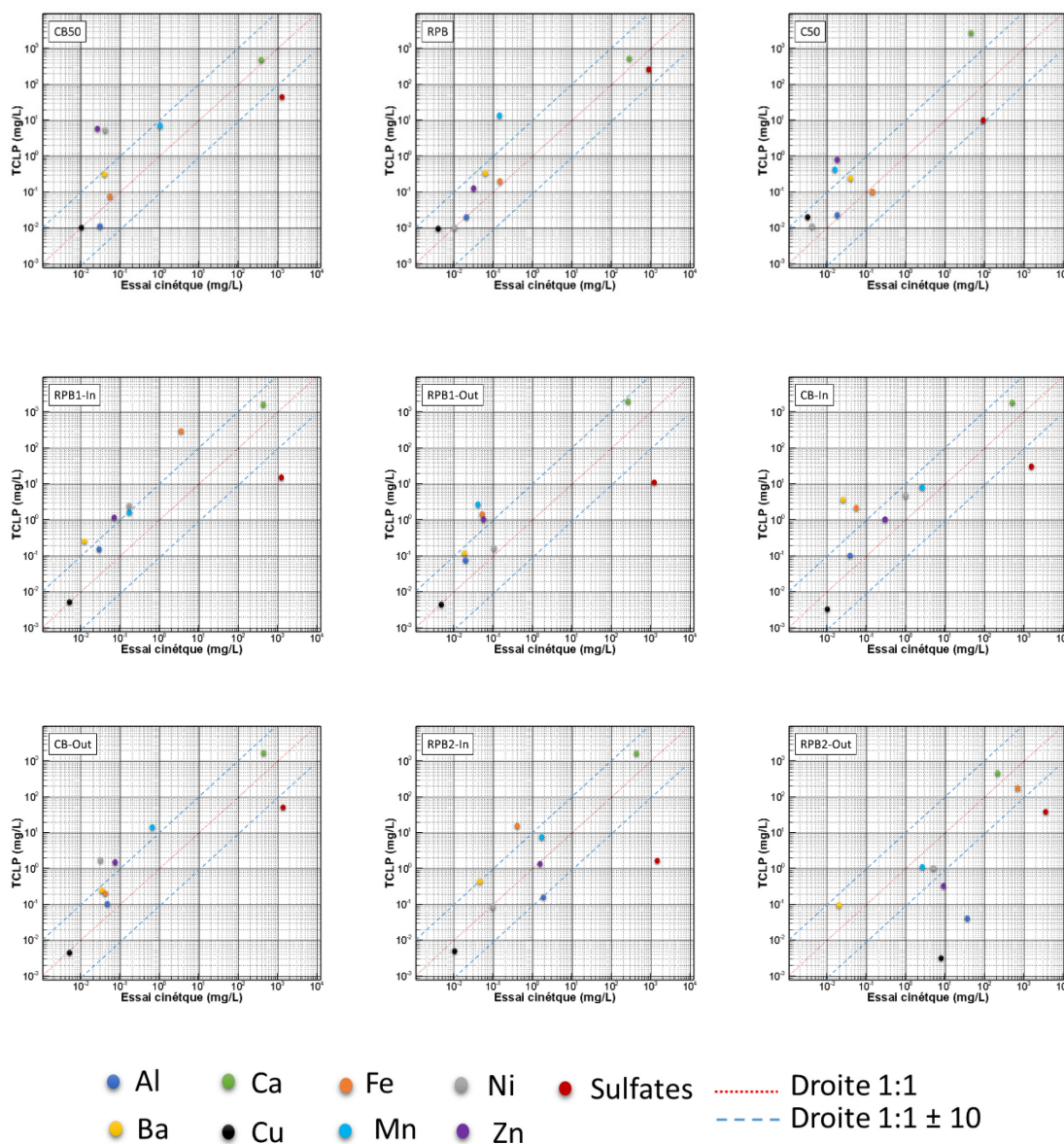


Figure 10.8 Comparaison des concentrations de l'essai de lixiviation TCLP avec les concentrations moyennes stabilisées (mg/L) de l'essai cinétique pour les résidus post-traitement

Afin de tenir compte de la différence du rapport liquide/solide entre les essais cinétiques et le test TCLP, les concentrations normalisées cumulées (mg/kg) à partir des essais cinétiques ont été comparées avec les concentrations normalisées (mg/kg) du test TCLP (Figure 10.9).

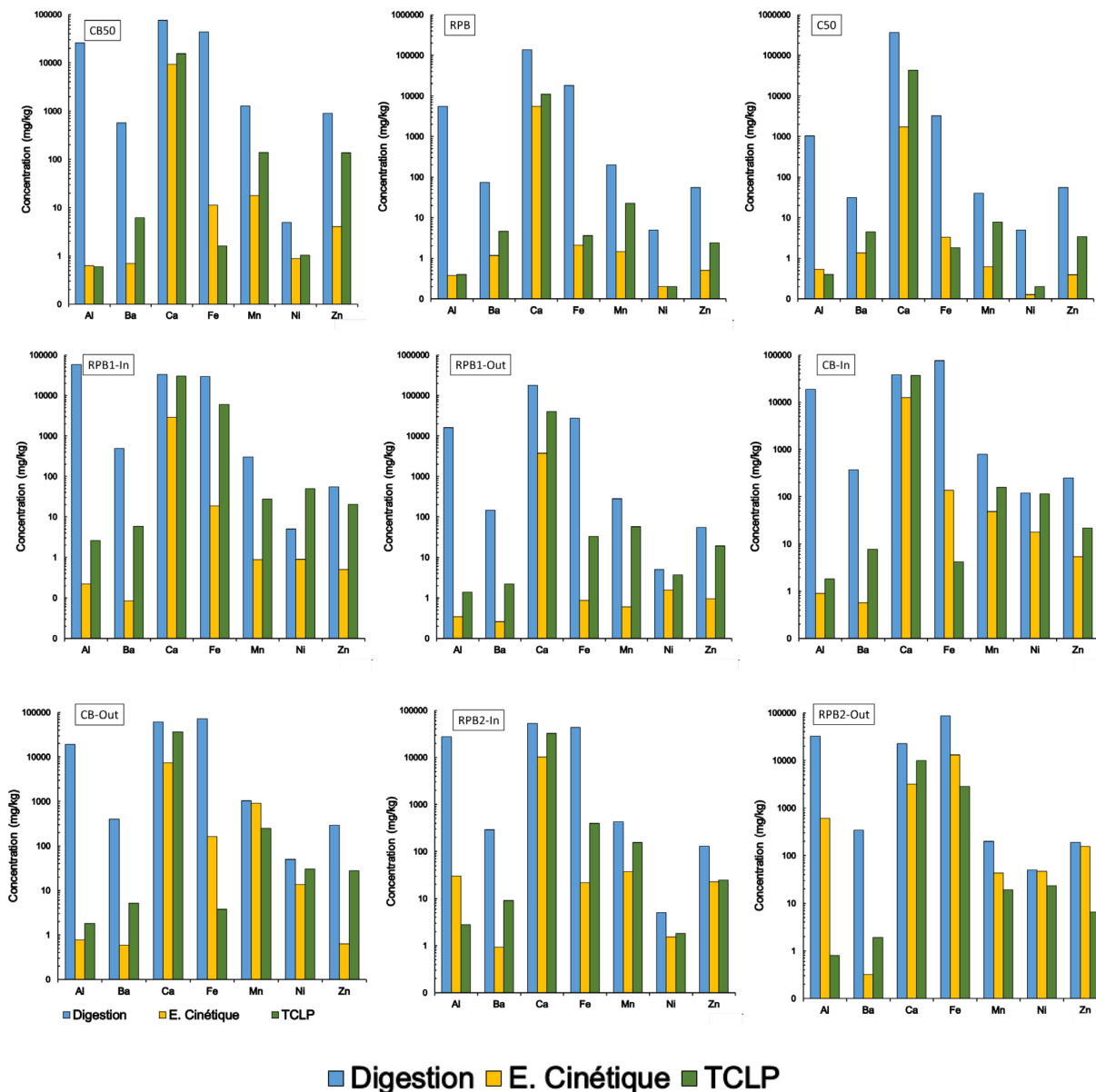


Figure 10.9 Comparaison des concentrations (mg/kg) de la digestion, des concentrations normalisées (mg/kg) du test TCLP et les concentrations cumulées normalisées (mg/kg) des essais cinétiques

Cette comparaison montre que, dans la plupart des cas, les résultats du test TCLP sont supérieurs aux résultats des concentrations cumulées des essais cinétiques. Pour tous les résidus post-

traitement, le Ba a été beaucoup plus lixivié durant le test TCLP. D'une façon générale, à part les résidus RPB2-Out, les concentrations en Ca, en Mn, en Ni et en Zn étaient beaucoup plus élevées durant le test TCLP dans les lixiviats de tous les résidus. Pour l'Al, sa lixiviation était très proche durant les deux tests pour les résidus de la FL. Cependant, des concentrations plus importantes en Al ont été trouvées durant le test TCLP pour les résidus RBP1 (In et Out) et CB (In et Out). Pour les résidus RPB2-Out, il était clair que la concentration du Fe était beaucoup plus élevée durant l'essai cinétique. Cela démontre bien que l'oxydation qui se produit pendant l'essai cinétique influence la lixiviation du Fe issu de l'oxydation des minéraux sulfureux. En effet, l'oxydation de ces minéraux ne se produit pas lors du test TCLP (batch), ce qui pourrait expliquer la différence obtenue de la lixiviation du Fe. Concernant l'Al, le Mn, le Ni et le Zn, leurs concentrations élevées dans les lixiviats pour les résidus RPB2-Out sont causées par le faible pH (2-3) des lixiviats.

Tableau 10.1 Proportions des éléments (Al, Ba, Ca, Fe, Mn et Zn) lixiviés à partir des résidus post-traitement après le test TCLP et l'essai cinétique

Résidus		Al	Ba	Ca	Fe	Mn	Zn
CB50	% TCLP	0,002	1,10	20,64	0,004	10,87	15,11
	% E. cinétique*	0,002	0,12	12,35	0,026	1,38	0,45
RPB	% TCLP	0,007	6,27	8,01	0,020	11,20	4,36
	% E. cinétique	0,007	1,60	4,01	0,012	0,73	0,92
C50	% TCLP	0,04	14,04	11,54	0,055	19,20	6,18
	% E. cinétique	0,05	4,30	0,47	0,100	1,55	0,71
RPB1-In	% TCLP	0,004	1,18	91,46	20,20	9,20	37,10
	% E. cinétique	0,0004	0,02	8,89	0,064	0,29	0,92
RPB1-Out	% TCLP	0,009	1,51	22,38	0,12	20,43	35,16
	% E. cinétique	0,002	0,18	2,12	0,003	0,22	1,72
CB-In	% TCLP	0,010	2,064	96,859	0,005	19,92	8,60
	% E. cinétique	0,005	0,151	32,834	0,180	6,11	2,15
CB-Out	% TCLP	0,009	1,23	59,74	0,005	24,04	9,51
	% E. cinétique	0,004	0,15	12,12	0,224	88,46	0,22
RPB2-In	% TCLP	0,010	3,15	61,90	0,91	36,28	19,00
	% E. cinétique	0,11	0,32	19,64	0,05	8,63	17,32
RPB2-Out	% TCLP	0,002	0,56	43,63	3,28	9,60	3,42
	% E. cinétique	1,88	0,09	14,20	14,99	21,52	81,59
*Essai cinétique							

D'une façon générale, le Ca était l'élément le plus mobile à partir de tous les résidus lors du test TCLP (ex. > 90% pour les résidus RPB1-In et CB-In). Toutefois, à part le cas des résidus RPB2-

Out, l'Al et le Fe étaient les éléments les moins mobiles ($< 1\%$) à partir des autres résidus post-traitement (Tableau 10.1). Les valeurs de pH neutres à faiblement basiques expliquent bien ces tendances. Par ailleurs, les résidus RPB2-Out ont lixivié plus d'éléments (ex. $\sim 15\%$ de Fe et $\sim 82\%$ de Zn) durant les essais cinétiques en comparaison avec les autres résidus. Ceci est en accord avec les faibles valeurs de pH dans les lixiviats du RPB2-Out durant les essais cinétiques ($\text{pH} = 2,8$) en comparaison avec le test TCLP ($5,4 < \text{pH} < 6$).

10.4 Traitement par S/S des résidus post-traitement de la FT

Contrairement à la mise en décharge, le traitement par S/S fait partie du principe du développement durable et de la gestion responsable des matériaux contaminés. Étant donné que les résidus post-traitement de la FL étaient identifiés comme réactifs et ont généré un nouveau DMA et DMN (ex. Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn), leur gestion appropriée en matière de réglementation environnementale était obligatoire. Afin de minimiser la mobilité des contaminants (métaux et sulfates) provenant de ces résidus post-traitement, ces derniers ont subi un traitement par S/S pour mieux anticiper leur devenir (c.-à-d. stabilité pour l'élimination ou la réutilisation potentielle). Le traitement par S/S a été fait en utilisant trois types de liants hydrauliques : 100GU, 20GU/80scories ou 50GU/50cendres volantes. Afin de vérifier l'efficacité du traitement par S/S, des essais de lixiviation statique (TCLP, SPLP et CTEU-9) et semi-dynamique ont été réalisés sur les solides traités.

Les résultats ont montré que les scories et les cendres volantes contenaient de la silice amorphe et pouvaient donc être utilisées comme matériau de remplacement du ciment GU. Également, quel que soit le type de liant utilisé, la caractérisation minéralogique a indiqué que les principaux produits d'hydratation sont les phases C-S-H, les phases C-A-S-H, les AFm et la CH. Les résultats de la résistance à la compression ont montré que les propriétés mécaniques des résidus traités diminuaient lorsque les liants mélangés (GU/scories et GU/cendres) étaient utilisés, mais la résistance augmentait aussi avec l'âge. À 56 jours, les échantillons à base de GU et de GU/scories satisfaisaient aux exigences en matière de résistance pour les scénarios d'élimination des déchets traités par S/S dans les sites de décharge au Québec (0,7 MPa), à l'exception des échantillons à base de GU/FAC. Cependant, tous les échantillons répondaient aux exigences de l'USEPA (0,35 MPa) pour la mise en décharge des déchets traités par S/S. Les résultats des tests de lixiviation statique ont indiqué que le Ba était fortement lixivié par tous les résidus traités et dépassait l'exigence fixée (1 mg/L) et que des concentrations plus élevées étaient trouvées dans les échantillons à base de

GU/cendres. Cependant, lorsque les limites de l'USEPA (10 mg/L pour le Ba) sont prises en compte, tous les échantillons traités par S/S sont considérés comme non dangereux et peuvent être éliminés dans des décharges. Les résultats de l'essai semi-dynamique ont montré que tous les éléments peuvent être immobilisés avec succès pour les résidus traités en utilisant le liant GU ou le liant GU/scories étant donné que leurs concentrations étaient inférieures aux limites réglementaires. Dans l'ensemble, les résultats ont montré que le liant GU présentait la meilleure performance pour le traitement par S/S en termes de développement de la résistance à la compression et d'immobilisation des métaux. Sur la base des exigences de l'USEPA, un traitement par S/S en utilisant GU, scories et cendres volantes pourrait être envisagé pour les résidus post-traitement avant leur mise en décharge.

10.4.1 Effet de l'ajout des agents pouzzolanes

Dans l'ensemble, une importante différence a été observée dans le comportement mécanique (contrainte) entre les échantillons cimentés contenant des résidus de Lorraine et les cendres de bois avec du sable et les échantillons de référence constitués de 100% de sable (Figure 10.10). Par conséquent, l'ajout des résidus de la FT et de cendres de bois a probablement ralenti le durcissement du liant et entraîné une diminution du développement de la résistance. Ceci pourrait être expliqué par la présence de la matière organique qui pourrait affecter de manière significative les propriétés mécaniques des solides traités en altérant la résistance et en retardant l'hydratation du ciment. De plus, le type de liant avait également un effet important sur l'acquisition de la résistance à la compression. En effet, la cinétique de la réaction d'hydratation des scories et FAC est généralement plus lente que GU, en raison de la cinétique de réaction pouzzolanique, ce qui a entraîné un ralentissement de l'acquisition de résistances à court terme. Par ailleurs, au bout de 120^{ème} jour, les valeurs de la résistance à la compression ont atteint près de 68-88% de la résistance final (au 365^{ème} jour) pour les mélanges à base des résidus de Lorraine et des cendres de bois (M1 à M3; Figure 10.10). Également, au bout de 365^{ème} jour, les valeurs de la résistance mécanique dans les solides traités par le ciment GU et les liants combinés (GU/scories et GU/FAC) étaient très proches (Figure 10.10). En effet, les propriétés des pouzzolanes qui confèrent le durcissement à moyen et long termes pourraient expliquer ces résultats.

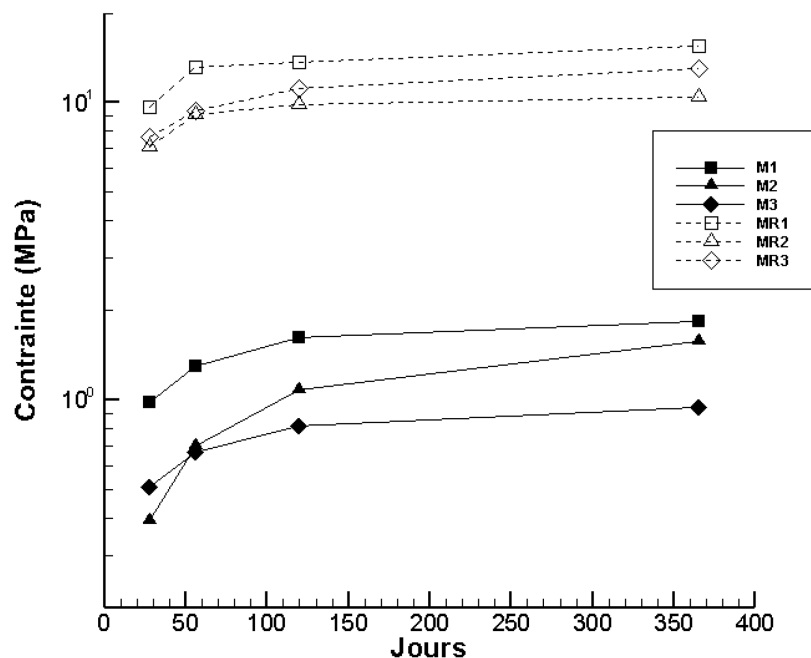


Figure 10.10 Moyennes des valeurs de la résistance à la compression à court, moyen et long termes

10.4.2 Comparaison entre les tests de lixiviation statique (TCLP, SPLP et CTEU-9) et l'essai de lixiviation semi-dynamique (TLM)

D'une façon générale, les valeurs de pH à la fin des essais SPLP, CTEU-9 et TLM étaient fortement basiques et très proches (~ 12). Toutefois, les valeurs de pH dans les lixiviats TCLP étaient largement inférieures à celles des autres tests dans les lixiviats M2, M3, RM2 et RM3 (Figure 10.11). Par ailleurs, les valeurs de pH dans les lixiviats M1 et MR1 après le test TCLP étaient beaucoup plus élevées (~ 10.5). En effet, la présence de la CH dans les solides M1 et MR1, qui tamponne le pH à des valeurs élevées, explique bien cette différence observée. Il est important de noter que la capacité de lixiviation est fortement liée au pH du milieu de lixiviation; plus le pH du milieu de lixiviation est fortement acide ou basique, plus la lixiviation des éléments est élevée (ex. oxy-hydroxydes).

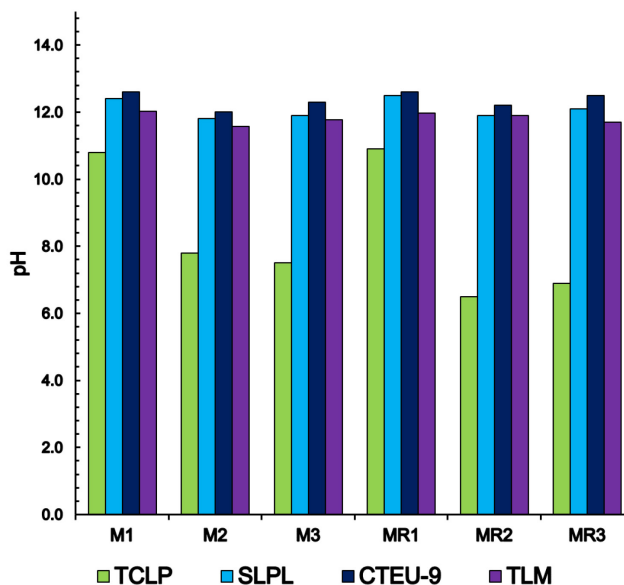
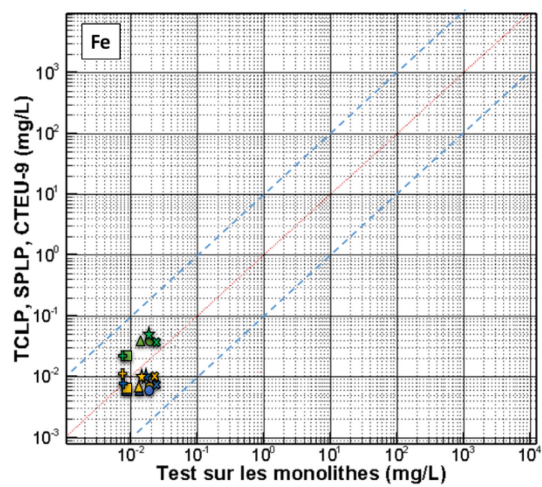
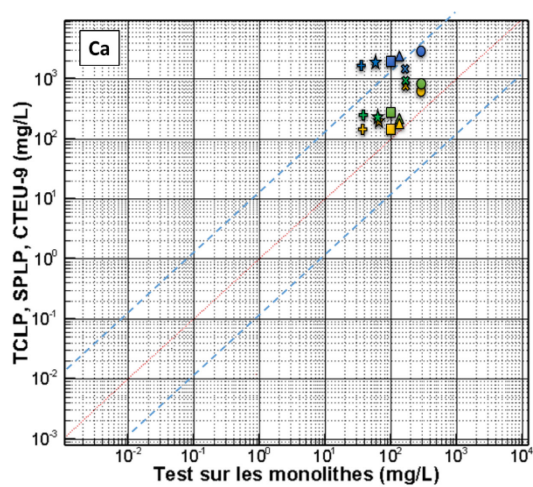
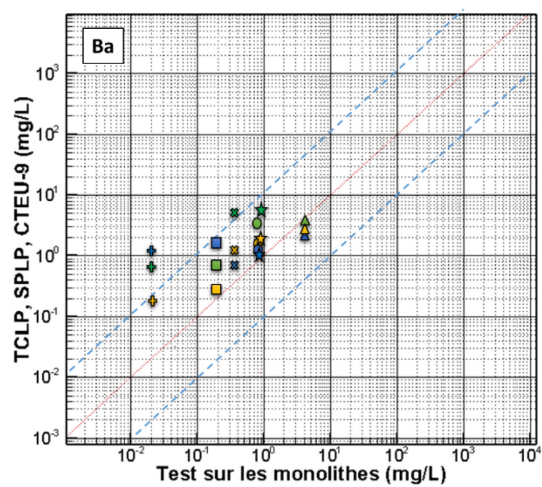
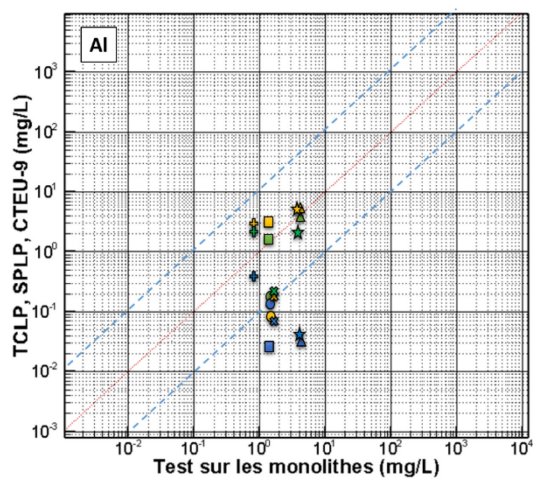


Figure 10.11 Variation du pH dans les lixiviats après les tests TCLP, SPLP, CTEU-9 et TLM

Les concentrations en éléments chimiques (Al, Ba, Ca, Fe, Ni, et Zn) présents dans les lixiviats des mélanges M1 à M3 et les mortiers de références MR1 à MR3 durant les tests de lixiviation statique et semi-dynamique sont présentées par la Figure 10.12. Concernant l'Al, sa concentration était très similaire dans les lixiviats des essais SPLP et CTEU-9 et, est proche de celle obtenue à partir de l'essai TLM surtout pour les mélanges à base du liant combiné (M2, M3, MR2 et MR3). Néanmoins, la concentration en Al durant l'essai TCLP était beaucoup inférieure par rapport à celle mesurée dans les lixiviats du TLM. Ceci pourrait être expliqué par la différence des valeurs de pH durant la lixiviation (Figure 10.11). Plus le pH est élevé, plus la solubilité des éléments augmente. Pour le Ca, le Ba et le Ni, ces derniers étaient beaucoup plus lixiviés durant les essais statiques TCLP, SPLP et CTEU-9. En effet, comme prévu, la lixiviation dépend du type d'échantillon (broyé ou en bloc entier). Pour tous les échantillons broyés (cas des essais TCLP, SPLP et CTEU-9), la lixiviation des éléments a été plus élevée par rapport à celle observée pour les échantillons de blocs entiers (cas du test TLM). Ceci est attribué à l'augmentation de la surface d'échange de l'échantillon broyé avec la solution de lixiviation.



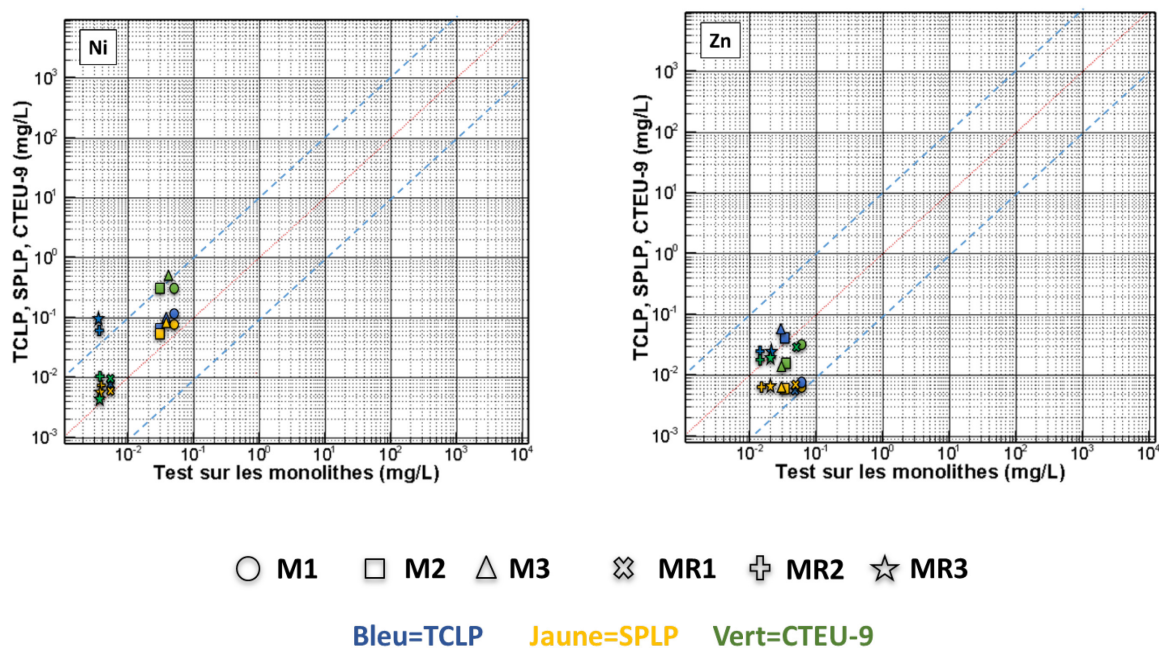


Figure 10.12 Comparaison des concentrations en éléments chimiques (Al, Ba, Ca, Fe, Ni, et Zn) des tests de lixiviation statique avec les concentrations (mg/L) du test de lixiviation semi-dynamique (après 64 jours)

10.5 Leçons retenues à partir du système de traitement passif du Fe-DMA installé sur le site Lorraine

Après environ 9 ans de suivi du système de traitement passif installé sur le site Lorraine, plusieurs leçons ont été tirées en ce qui concerne le design de la filière, le démantèlement (y compris la gestion des résidus post-traitement) et le traitement par S/S.

10.5.1 Design

Étant donné que la FT a présenté des problèmes d'écoulement en surface liés à la diminution de la porosité et de la conductivité hydraulique des mélanges réactifs (ex. unité CB) par des phénomènes chimique (ex. colmatage) et mécanique (tassement), des critères supplémentaires de design des systèmes de traitement sont suggérés pour améliorer l'efficacité du traitement et la stabilité des résidus post-traitement notamment:

- Tenir compte du changement de la porosité des mélanges réactifs induit par la forte contamination (ex. en Fe et en SO_4^{2-}) et le débit d'eau important à traiter. Ceci entraîne un changement du volume des pores (ex. précipitation des minéraux), diminue la porosité du mélange réactif et entraîne subséquemment un problème d'écoulement tels que les écoulements préférentiels et en surface
- Ne pas se fier uniquement sur l'efficacité des mélanges réactifs à augmenter le pH et à précipiter les métaux et les sulfates lors du design. Il faut tenir compte aussi de la variation du temps de résidence hydraulique qui est largement influencé par la variation de la porosité du mélange réactif et le débit d'eau à traiter (qui est souvent difficile à contrôler)
- Utiliser des mélanges réactifs à grande porosité et à forte alcalinité (ex. système de type SAD) pour améliorer l'écoulement à travers le système de traitement et réduire le phénomène de colmatage
- Remplacer les copeaux de bois qui ont une granulométrie très variable (de l'ordre d'un cm à plusieurs cm) et qui peuvent nuire à la résistance mécanique une fois que les mélanges réactifs seront traités par S/S. Par exemple, les sciures de bois pourraient aussi être utilisées comme une bonne source de carbone organique pour les bactéries et, compte tenu de leur faible granulométrie, ces dernières pourraient largement améliorer le comportement mécanique des résidus traités
- Augmenter la teneur en agent neutralisant (ex. calcite) dans le mélange réactif de l'unité de polissage (RPB2) afin d'assurer un potentiel de neutralisation résiduel suffisamment élevé pour maintenir la stabilité chimique de ces résidus face aux altérations.

10.5.2 Échantillonnage et gestion des résidus post-traitement

Afin de mieux conserver les échantillons, ces derniers devraient être stockés dans des conditions saturées (ex. eaux de Lorraine). Avant de procéder aux analyses, les résidus post-traitement devraient être séchés sous atmosphère inerte pour éviter le changement de spéciation des contaminants (surtout le S). Ensuite, des caractérisations physicochimique, minéralogique et environnementale devraient être réalisées.

Au Québec, au Canada et dans le monde, il n'existe pas de réglementation traitant spécifiquement de la caractérisation environnementale des résidus de traitement passif. Ainsi, l'utilisation des

essais statiques « normés » et des essais cinétiques « complémentaires » est souvent obligatoire pour évaluer le comportement environnemental des résidus post-traitement ainsi que la stabilité chimique des contaminants. Pour mieux classer les résidus, une combinaison des critères réglementaires provinciale et internationale devrait être prise en considération. Basé sur les différents règlements au Québec régis par la loi sur la qualité de l'environnement, les résidus de traitement passifs pourraient être considérés comme :

- Résidus miniers en vertu de la Directive D019
- Sols contaminés en vertu de du guide d'intervention sur Protection des Sols et Réhabilitation des Terrains Contaminés (PSRTC)
- Matières résiduelles non dangereuses en vertu du Règlement sur l'Enfouissement et l'Incinération de Matières Résiduelles (REIMR)
- Matières résiduelles dangereuses en vertu du Règlement sur les Matières Dangereuses (RMD).

Sur ce, « un système d'aide à la décision » pourrait être proposé pour gérer les résidus post-traitement. Ce système est résumé par les Figures 10.13 à 10.17. La partie concernant le traitement par S/S est régie par les Lignes directrices sur la gestion des matières résiduelles et des sols contaminés traités par S/S.

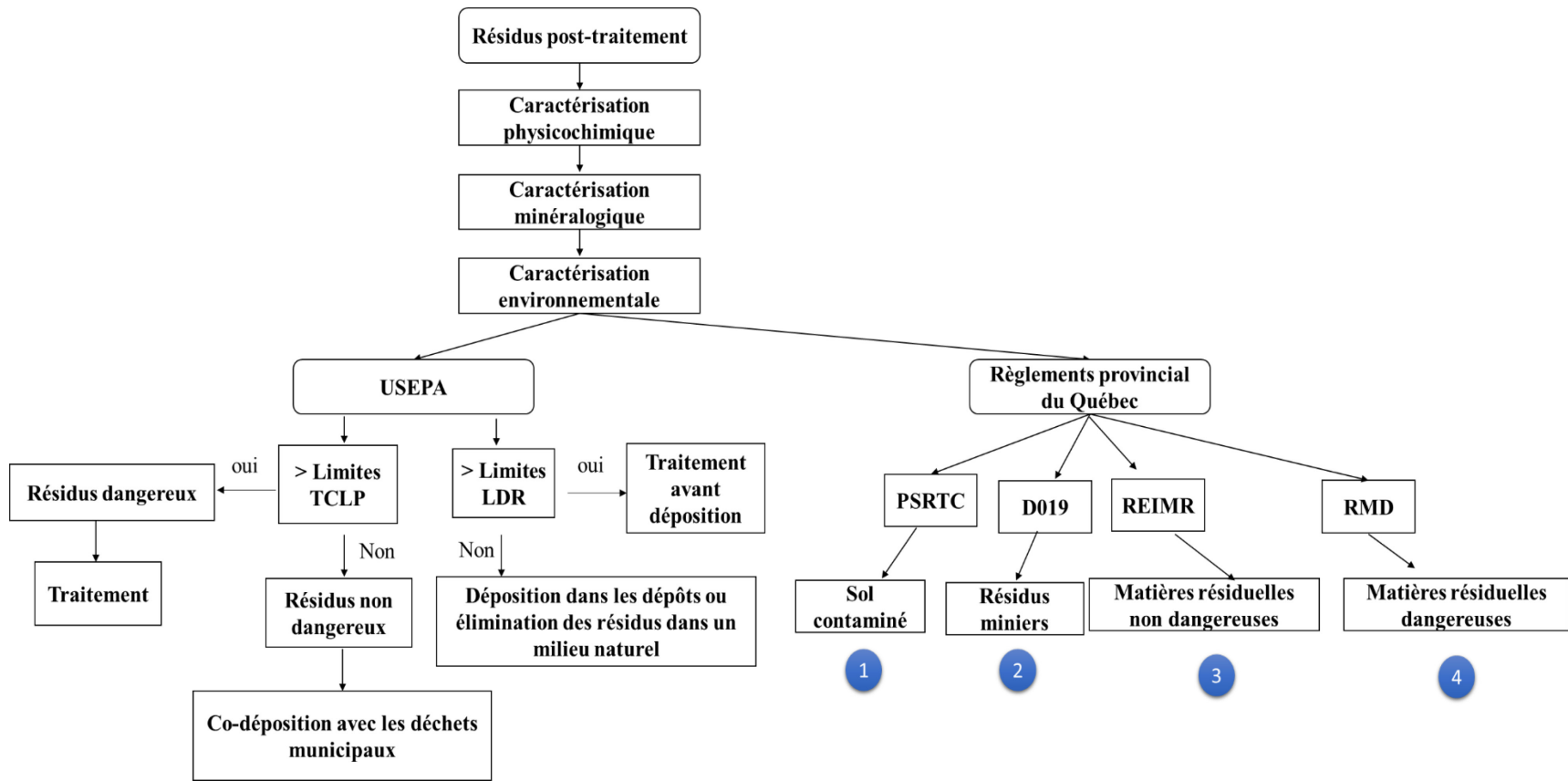


Figure 10.13 Système d'aide à la décision pour la classification des résidus post-traitement à des fins environnementales (partie 1)

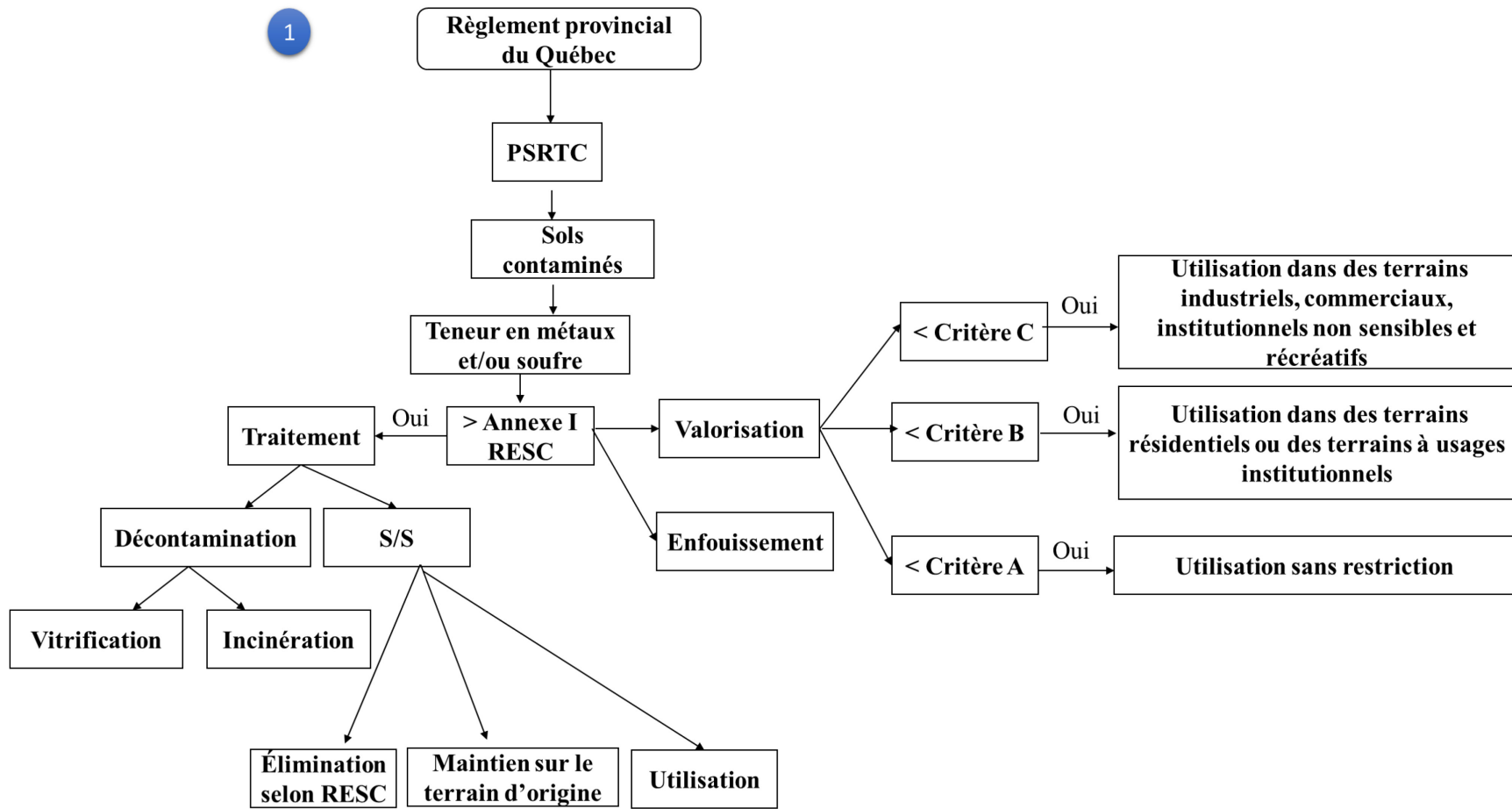


Figure 10.14 Système d'aide à la décision pour la classification des résidus post-traitement à des fins environnementales (partie 2)

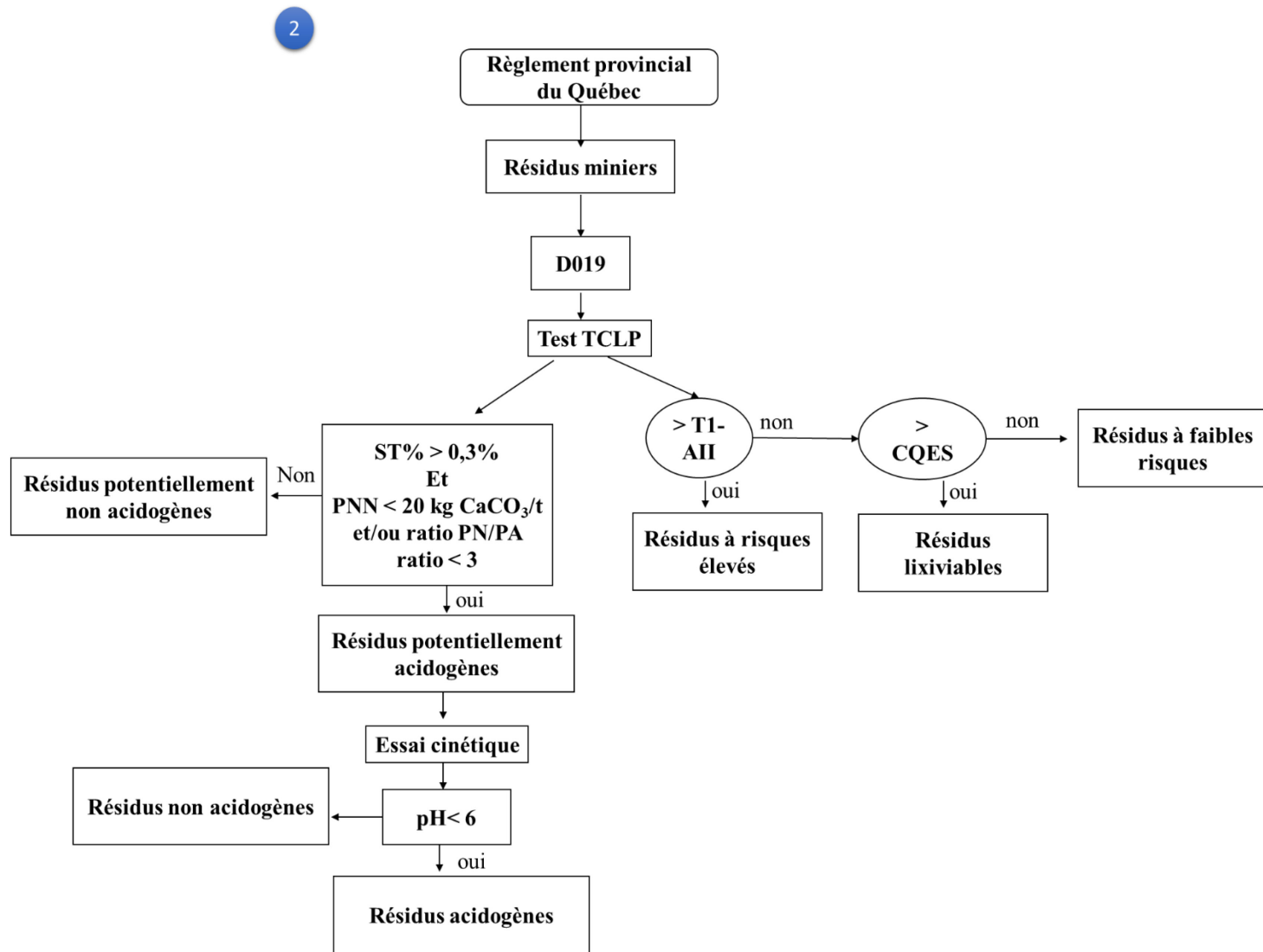


Figure 10.15 Système d'aide à la décision pour la classification des résidus post-traitement à des fins environnementales (partie 3)

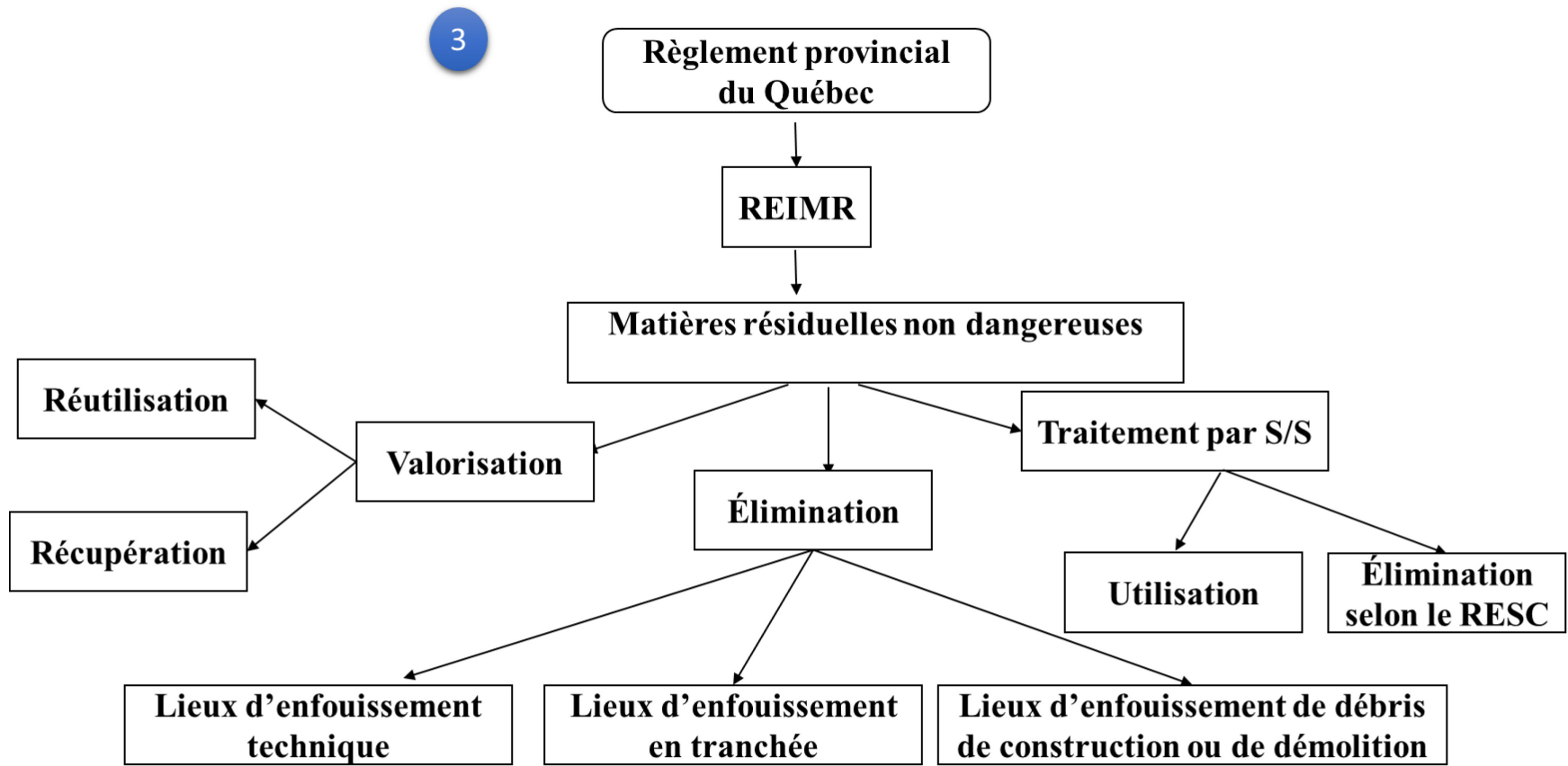


Figure 10.16 Système d'aide à la décision pour la classification des résidus post-traitement à des fins environnementales (partie 4)

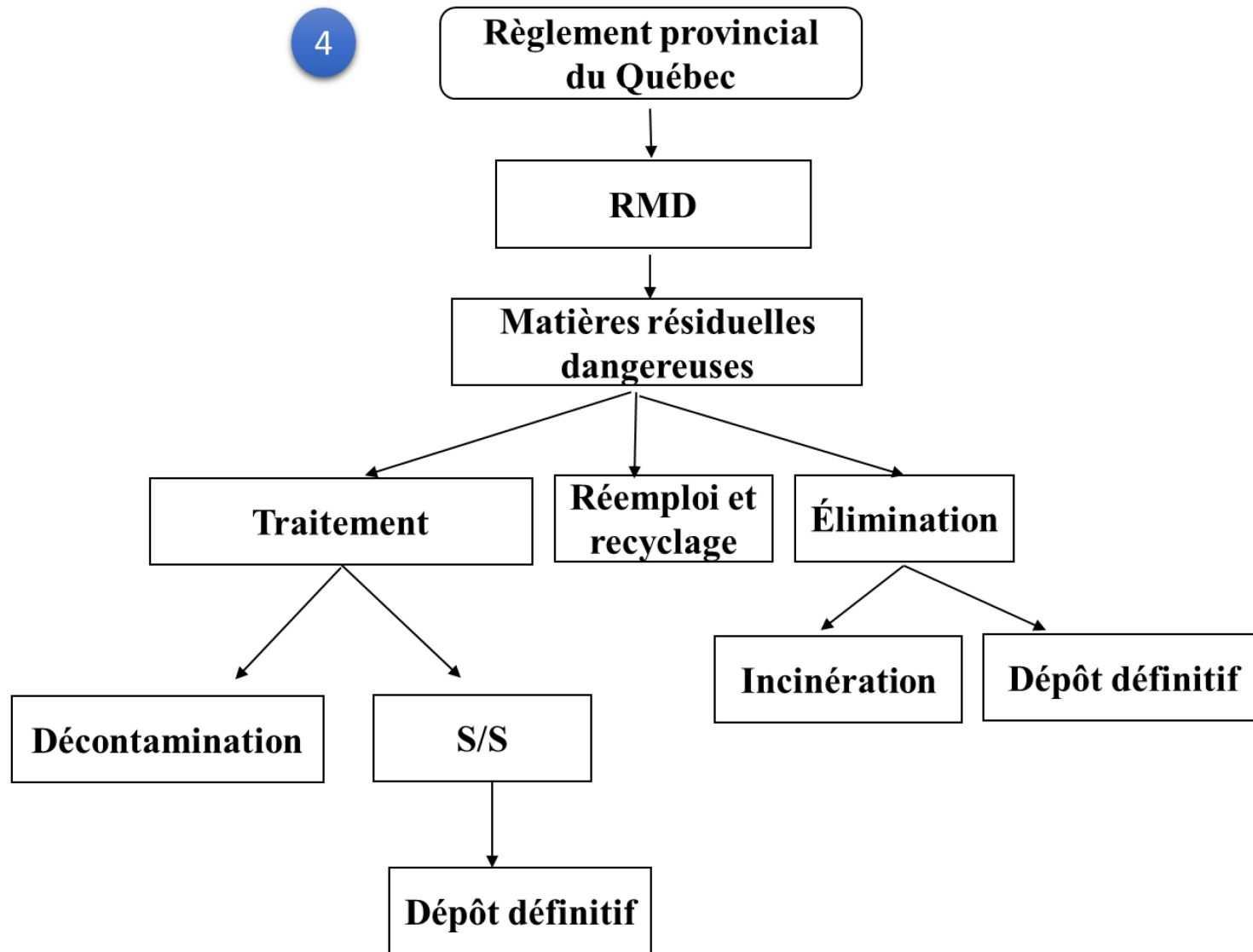


Figure 10.17 Système d'aide à la décision pour la classification des résidus post-traitement à des fins environnementales (partie 5)

10.5.3 Traitement par S/S

Pour le cas des résidus post-traitement de Lorraine, deux principaux modes de traitement par S/S pourraient se présenter: « in situ » ou « ex situ sur site ». En effet, durant le mode de traitement « in situ », l'opération se ferait sans aucune excavation des matériaux contaminés. Les liants hydrauliques sont injectés dans les résidus en place en utilisant des tarières à injection, des têtes agitatrices, des mixeurs stabilisateurs, etc. Toutefois, dans le mode « ex situ sur site », les résidus de la FT seront excavés et traités sur site puis ils seront remis en place là où ils étaient générés.

Pour le cas d'un traitement « ex situ sur site », une séquence de travaux de traitement par S/S sur la FT pourrait se présenter comme suit :

- Dragage ou excavation des résidus post-traitement
- Assèchement des résidus post-traitement et contrôle des eaux de pores
- Traitement par S/S des résidus post-traitement
- Construction d'un massif monolithique à partir des résidus traités
- Recouvrement du monolithe.

Généralement, l'équipement utilisé pour le mélange « ex situ sur site » se compose d'une usine mobile de malaxage qui permet un meilleur contrôle pour l'injection et l'uniformité du malaxage et donc une meilleure efficacité de traitement par S/S.

Pour le cas d'un traitement « in situ », une séquence de travaux de traitement par S/S sur la FL pourrait se présenter comme suit :

- Traitement par S/S des résidus post-traitement directement dans leur emplacement
- Construction d'un massif monolithique à partir des résidus traités
- Recouvrement du monolithe.

Généralement, l'équipement utilisé pour le mélange « in situ » se compose de:

- Une bétonnière pour préparer la suspension de liant hydraulique
- Une vis sans fin et ses supports pour pomper le coulis de ciment, l'injecter dans les résidus et assurer un bon malaxage de l'ensemble des matériaux.

Afin d'améliorer la performance du traitement par S/S, il est recommandé de procéder à la bioremédiation avant le traitement. Cette technique est considérée comme un prétraitement pendant une durée bien déterminée en utilisant l'arrosage et l'aération d'une façon régulière puis entreposage sans couverture où les résidus post-traitement sont soumis aux aléas atmosphériques. Cette méthode repose sur le rôle de l'activité microbienne connue pour induire un changement dans la spéciation des métaux (changement d'état d'oxydo-réduction qui augmente à mesure que la saturation en eau diminue) et l'oxydation de la matière organique pendant l'altération. La bioremédiation consiste tout d'abord à excaver les résidus post-traitement (dragage) par une pelle mécanique et leur disposition sur une couche de géotextile étanche. L'apport d'eau météoritique, en présence d'air, permet l'oxydation tout en lixiviant les éléments les plus mobilisables, à savoir les produits d'oxydation. Les eaux contaminées devraient être collectées et traitées à part. Ainsi, il est clair que la bioremédiation pourrait être efficace avant de procéder au traitement par S/S; cette méthode engendre néanmoins des coûts supplémentaires.

Pour des considérations environnementales (exigences de contrôle de l'érosion, soutien à la croissance végétative indigène et à la restauration paysagère « esthétique », prolongation de la durée de vie du monolithe, etc.), une fois que le massif monolithique est prêt, celui-ci devrait être recouvert par plusieurs couches: couche de faible perméabilité, couche drainante, couche de protection et couche superficielle. En effet, la bonne pratique requiert que le massif monolithique ne soit pas exposé aux intempéries (cycles M/S et G/D), même si tous les critères de rendement de la S/S sont respectés afin de prolonger la durée de vie du monolithe (Figure 10.18). Le rôle de chaque couche est comme suit (USEPA, 1989; 2000):

- La couche superficielle: il s'agit d'un sol organique (ou topsoil) qui résiste à l'érosion et les fluctuations de température. Lors de la revégétalisation, cette couche superficielle sera fertilisée et ensemencée
- La couche de protection: il s'agit de roches concassées. Cette couche est utilisée pour protéger les matériaux situés en-dessous contre les effets des cycles de M/S et G/D
- La couche drainante: il s'agit d'une couche de sable ou de gravier. Cette couche est utilisée pour contrôler les écoulements dans les couches superficielle et de protection et pour favoriser les écoulements latéraux plutôt que verticaux

- La couche de faible perméabilité: il s'agit d'un sol fin (ex. argile ou silt) ou d'une géomembrane (ex. géocomposite). Cette couche favorise le drainage de l'eau dans la couche drainante et l'accumulation d'eau dans les couches superficielle et de protection. Elle assure également la rétention d'eau et empêche son infiltration au bloc monolithe.



Figure 10.18 Exemple de couche de recouvrement

Afin de mieux contrôler et surveiller l'efficacité du traitement par S/S, le suivi de la qualité de l'eau souterraine demeure obligatoire. Ce suivi est élaboré en fonction du milieu récepteur (ex. plan d'eau de surface, etc.) susceptible d'être affecté par la présence du monolithe (Figure 10.19). Une fréquence de suivi de deux campagnes par année serait suffisante (St-Laurent et al., 2011). L'objectif est de vérifier s'il y a un impact observé sur les eaux souterraines et de s'assurer de l'efficacité à long terme du traitement par S/S. Dans le cas d'absence d'impact, les campagnes d'échantillonnage pourraient être minimisées à une seule fois par année sans cessation complète. Un rapport annuel incluant les données collectées et leur interprétation doit être acheminé à la

Direction régionale du Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques (St-Laurent et al., 2011).

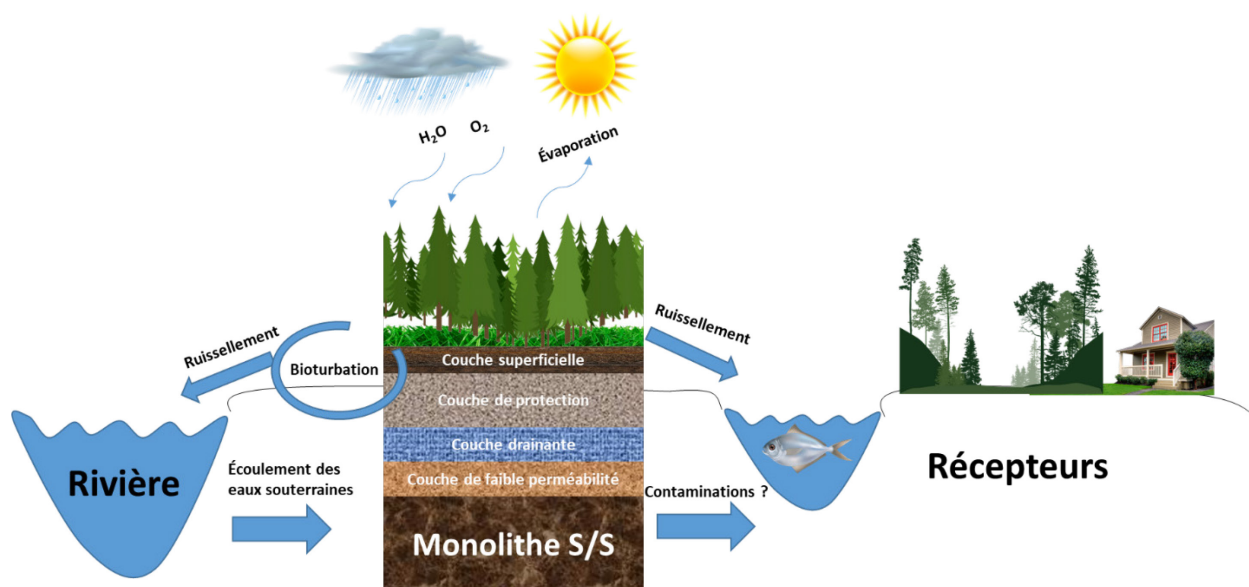


Figure 10.19 Un modèle conceptuel simplifié de la FT traité par S/S

Avant l'installation du monolithe sur le site Lorraine, il faut bien tenir compte des conditions sur le site notamment (Bates et Hills, 2015):

- Hydrogéologie
- Régime d'écoulement
- Stratigraphie
- Caractéristiques de l'aquifère
- Caractéristiques des contaminants présents (type, concentration, toxicité et mobilité)
- Topographie du site, structures, services publics, utilisation des terres environnantes et récepteurs potentiels.

CHAPITRE 11 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Les systèmes de traitement passif du DMA génèrent des résidus (précipités solides) riches en métaux et en sulfates dont la composition chimique, les propriétés physiques et la minéralogie sont variables en fonction de la qualité de l'eau à traiter et du mélange réactif utilisé. Comme la stabilité de ces solides est inconsistante et difficile à prédire, une approche de gestion au cas par cas est souvent nécessaire.

L'objectif principal de la présente étude est d'évaluer le potentiel de lixiviation des contaminants présents dans les résidus post-traitement provenant du traitement passif du Fe-DMA au laboratoire et sur le terrain. La FL est composée d'une unité de prétraitement du Fe (CB50), d'une unité de traitement des sulfates (RPB) et d'une unité de polissage (C50). La FT, installée sur le site Lorraine, est composée d'une unité de traitement des sulfates et de production d'alcalinité (RPB1), d'une unité de traitement du Fe (CB) et d'une unité de polissage (RPB2). Pour ce faire, une caractérisation physicochimique et minéralogique, des tests de lixiviation statique (batch unique et batch parallèle) et des essais cinétiques ont été réalisés pour mieux anticiper le devenir des résidus post-traitement collectés. Les résidus en provenance de la FT ont subi aussi un traitement par S/S avec des liants hydrauliques à base de GU avec de matériaux pouzzolaniques (scories et cendres volantes type C) comme mode de gestion durable avant leur déposition.

Les résultats obtenus pour donner suite aux travaux de recherche pendant ce projet de thèse ont permis de tirer principalement les conclusions suivantes:

- Tous les résidus post-traitement de la FL avaient un potentiel de neutralisation résiduel important, tandis que seuls les résidus post-traitement CB de la FT avaient un potentiel de neutralisation élevé
- Des concentrations significatives en métaux (ex. Al, Fe, Ni, Zn, etc.) ont été trouvées dans tous les résidus post-traitement, en particulier dans l'unité de prétraitement (CB50) pour la FL et dans les unités de traitement du Fe (CB) et de polissage (RPB2) pour la FT
- Le Fe est retenu majoritairement sous forme d'oxy-hydroxydes tels que l'hématite, la goethite et la magnétite dans tous les résidus post-traitement
- Les sulfates ont été retenus sous forme de gypse et de soufre natif

- Les sulfures métalliques (pyrite, pyrrhotite et troilite) ont été susceptibles d'être présents dans les résidus RPB1 et RPB2
- Le test de lixiviation TCLP a montré que tous les résidus sont classés comme non-dangereux mais ils sont lixiviables pour plusieurs métaux (ex. Fe, Ni, Mn, Zn, etc.)
- Le test de lixiviation à pH-dépendant a suggéré que tous les résidus doivent être stockés dans un environnement de pH neutre à légèrement basique afin d'empêcher la mobilisation des métaux
- Le Fe n'était pas une contamination problématique pour les résidus post-traitement de la FL ainsi que les résidus RPB1 et CB de la FT. Cependant, un drainage minier neutre avec des concentrations significatives en métaux (ex. Al, As, Cu, Ni, Mn et Zn) pourrait se produire à partir de ces résidus suite aux altérations avec cycle M/S
- Les cycles G/D ont généralement augmenté la mobilité des contaminants (ex. Fe, Al, Ba, Mn, Zn, etc.) à partir des résidus post-traitement
- Les résidus de la FL et les résidus RPB1 et CB de la FT ont généré un DMN (ex. Al, As, Cu, Ni, Mn et Zn)
- Les résidus RPB2 de la FT ont généré un DMA avec des concentrations élevées en Fe et en sulfates. Ceci est dû à l'extinction du potentiel de neutralisation dans ces résidus
- Les principaux produits d'hydratation dans tous les résidus traités étaient C-S-H, C-A-S-H, l'AFm et la CH
- Les résidus traités en utilisant des pouzzolanes (scories et cendres volantes type C) présentaient des propriétés mécaniques plus faibles par rapport à celle des résidus traités par le ciment Portland tout seul
- Tous les résidus traités ont satisfait les critères d'élimination dans les sites d'enfouissement selon les limites du standard USEPA
- Les tests de lixiviation statique ont indiqué une mobilisation du Ba par tous les résidus traités tandis que, le test de lixiviation semi-dynamique a montré que la concentration en Ba était faible dans les lixiviats provenant des résidus traités à base de GU et GU/scories. En outre, les concentrations de tous les métaux dans les lixiviats des résidus stabilisés

étaient inférieures aux limites fixées par l'USEPA pour l'élimination dans les sites d'enfouissement

- Le traitement par S/S avec un liant GU a donné les meilleures performances en termes de développement de la résistance à la compression (> 0.7 MPa après 28 jours) et d'immobilisation de métaux ($<$ limites réglementaires).

Pour la suite des travaux réalisés dans la présente étude, il est recommandé de :

- Bien diviser l'unité de traitement lors de l'échantillonnage pour avoir des résidus beaucoup plus représentatifs de l'unité (moins d'hétérogénéité)
- Ne pas se limiter aux tests de lixiviation statique pour classer les résidus mais plutôt effectuer des essais cinétiques pour évaluer le comportement environnemental des résidus post-traitement
- Utiliser des limites réglementaires qui fixent les concentrations en contaminants déjà présents dans les résidus post-traitement qui pourraient être mobilisés
- Utiliser des techniques d'analyses minéralogiques plus poussées tels que les techniques de spectroscopie par absorption des rayons X (Extended X-ray absorption fine structure ou EXAFS et X-ray Absorption Near Edge Structure ou XANES) pour mieux comprendre les mécanismes de rétention des sulfures dans les systèmes de traitement passif
- Évaluer l'effet des cycles G/D sur les paramètres physiques (porosité, distribution granulométrique, etc.), chimiques et microbiologiques des matériaux
- Évaluer la récupération potentielle des minéraux d'intérêt (ex. oxy-hydroxydes de Fe: goethite, hématite, magnétite) qui ont une valeur commerciale, ce qui pourrait diminuer les coûts associés à la gestion des résidus
- Évaluer la récupération potentielle des métaux d'intérêt (ex. Ni) qui sont présents dans les résidus post-traitement par un procédé hydrométallurgique; ceci permettrait d'intégrer ces résidus dans l'économie circulaire
- Optimiser la recette du traitement par S/S afin d'obtenir des résidus avec de bonne performance mécanique pour pouvoir utiliser les solides traités par S/S dans des scénarios de valorisation (ex. remplir des excavations, remplir une dépression naturelle, etc.)

- Évaluer le potentiel écotoxicologique des lixiviats issus des résidus traités par S/S
- Utiliser d'autres sous-produits qui pourraient augmenter la résistance mécanique des résidus traités par S/S pour pouvoir les réutiliser dans des scénarios de valorisation. Ceci pourrait donner une autre vie à ces résidus dans le cadre du développement durable
- Ajouter la modélisation de transport réactif (ex. simulation numérique par le code MIN3P) dans l'évaluation plus juste de la prédiction de l'efficacité du traitement par S/S à long terme afin d'anticiper la longévité de ce procédé de traitement
- Évaluer l'impact des altérations physiques causées par des cycles de M/S et G/D sur des propriétés physico-chimiques de monolithes et la lixiviation des contaminants à partir des résidus traités par S/S
- Suivre le comportement réel des solides traités par S/S à l'échelle de terrain
- Faire une étude technicoéconomique pour le traitement par S/S
- Faire une analyse du cycle de vie des résidus de la filière de de Lorraine.

RÉFÉRENCES

- Acero, P., Ayora, C., Torrentó, C., Nieto, J.M., 2006. The behavior of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 4130–4139.
- Anjali, M., Westerhoff, P., 2016. Recovery opportunities for metals and energy from sewage sludges. *Bioresour. Technol.* 215, 215–226.
- Ayora, C., Caraballo, M.A., Macias, F., Rötting T.S., Carrera J., Nieto J.M., 2013. Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt: 2. Lessons learned from recent passive remediation experiences. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20(11), 7837–7853.
- Barton, C.D., Karathanasis, A.D., 1999. Renovation of a failed constructed wetland treating acid mine drainage. *Environ. Geol.* 39(1), 39–50.
- Beauchemin, S., Fiset, J.F., Poirier, G., Ablett, J., 2010. Arsenic in an alkaline AMD treatment sludge: characterization and stability under prolonged anoxic conditions. *Appl. Geochem.* 25, 1487–1499.
- Bejan, D., Bunce, N.J., 2015. Acid mine drainage: electrochemical approaches to prevention and remediation of acidity and toxic metals. *J. Appl. Electrochem.* 45(12), 1239–1254.
- Ben Ali, H.E., Neculita, C.M., Molson, J.W., Maqoud, A., Zagury, G.J., 2019. Performance of passive systems for mine drainage treatment at low temperature and high salinity: A review, *Miner. Eng.* 134, 325-344.
- Benzaazoua, M., Fiset, J.F., Bussière, B., Villeneuve, M., Plante, B. 2006. Sludge recycling within cemented backfill: study of the mechanical and leachability properties. *Miner. Eng.* 19, 420–432.
- Bernier, L. 2002. Suivi du comportement de la couverture multicouche et des drains de calcaire au site minier Lorraine. Centre de developpement technologique, Ecole Polytechnique de Montreal, 187 p.
- Bless, D., Joyce, H., Park, B., 2006. MWTP demonstrates integrated passive biological system for treating acid rock drainage. *Technology News and Trends*, March 2006.

- Bussière, B., 1999. Étude du comportement hydrique de couvertures avec effets de barrière capillaire inclinées à l'aide de modélisations physiques et numériques. Thèse de doctorat, Génie minéral, École Polytechnique de Montréal, 354 p.
- Bussière, B., Potvin, R., Dagenais, A.-M., Aubertin, M., Maqsood, A., Cyr, J., 2009. Restauration du site minier Lorraine, Latulipe, Québec: Résultats de 10 ans de suivi. *Revue Déchets, Sciences et Techniques* 54, 49-64 p.
- Calugaru, I.L., Neculita, C.M., Genty, T., Bussière, B., Potvin, R., 2016. Performance of thermally activated dolomite for the treatment of Ni and Zn in contaminated neutral drainage. *J. Hazard Mater.* 31, 48–55.
- Calugaru, I.L., Genty, T., Neculita, C.M. 2018. Treatment of manganese in neutral and acid mine drainage using modified dolomite. *Int. J. Environ. Impacts* 1(4), 1–11.
- Caraballo, M.A., Maciàs F., Rötting, T.S., Nieto, M.J., Ayora, C., 2011. Long term remediation of highly acid mine drainage: a sustainable approach to restore the environmental quality of the Odiel river basin. *Environ. Pollut.* 59(12), 3613–3619.
- Clyde, E.J., Champagne, P., Jamieson, H.E., Gorman, C., Sourial, J., 2016. The use of a passive treatment system for the mitigation of acid mine drainage at the Williams Brothers Mine (California): pilot-scale study. *J. Clean. Prod.* 130, 116–125.
- Conca, J.L., Wright, J., 2006. An Apatite II permeable reactive barrier to remediate ground water containing Zn, Pb and Cd. *App. Geochem.* 21(8), 1288–1300.
- Consani, S., Carbone, C., Salviulo, G., Zorzi, F., Dinelli, E., Botter, R., Nodari, L., Badocco, D., Lucchetti, G., 2016. Effect of temperature on the release and remobilization of ecotoxic elements in AMD colloidal precipitates: the example of the Libiola copper mine, Liguria, (Italy). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23(13), 12900–12914.
- Costa, M.C., Santos, E.S., Barros, R.J., Pires, C., Martins, M. 2009. Wine wastes as carbon source for biological treatment of acid mine drainage. *Chemosphere* 75(6), 831–836.
- Coulton R., Bullen, C., Hallett, C., 2003. The design and optimisation of active mine water treatment plants. *Land Contam. Recl.* 11(2), 273–279.

- Cravotta, C.A., 2008. Laboratory and field evaluation of a flushable oxic limestone drain for treatment of net-acidic drainage from a flooded anthracite mine, Pennsylvania, USA. *App. Geochem.* 23(12), 3404–3422.
- Chang, I.S., Shin, P.K., Kim, B.H., 2000. Biological treatment of acid mine drainage under sulphate-reducing conditions with solid waste materials as substrate. *Water Res.* 34(4), 1269–1277.
- Cui, M., Jang, M., Cho, S.H., Khim, J., Cannon, F.S., 2012. A continuous pilot-scale system using coal-mine drainage sludge to treat acid mine drainage contaminated with high concentrations of Pb, Zn, and other heavy metals. *J. Hazard. Mater.* 215–216, 122–128.
- Cui, M., Jang, M., Kang, K., Kim, D., Snyder, S.A., Khim, J., 2016. A novel sequential process for remediating rare-earth wastewater. *Chemosphere*, 144, 2081–2090.
- Cravotta C.A., Ward S.J., 2008. Downflow limestone beds for treatment of net-acidic, oxic, iron-laden drainage from a flooded anthracite mine, Pennsylvania, USA: 1. Field evaluation. *Mine Water Environ.* 27(2), 67–85.
- Dagenais, A. M., 2005. Contrôle du drainage minier acide basé sur les effets de barrières capillaires. Thèse de doctorat, Génie minéral, École Polytechnique de Montréal, 335 p.
- Djedidi, Z., Medard, B., Cheikh, R.B., Mercier, G., Tyagi, R.D., Blais J., 2009. Comparative study of dewatering characteristics of metal precipitates generated during treatment synthetic polymetallic and AMD solutions. *Hydrometallurgy* 98(3-4), 247–256.
- Demers, I., Finch, J.A., El-Ammouri, T., 2009. Use of activated silica sol as a flocculant in the treatment of acid mine drainage to promote sludge stability. *Miner. Eng.* 22, 506–512.
- Demers, I., Bouda, M., Mbonimpa, M., Benzaazoua, M., Bois, D., Gagnon, M., 2015a. Valorisation of acid mine drainage treatment sludge as remediation component to control acid generation from mine wastes, part 1: Material characterization and laboratory kinetic testing. *Miner. Eng.* 76, 109–116.
- Demers, I., Bouda, M., Mbonimpa, M., Benzaazoua, M., Bois, D., Gagnon, M., 2015b. Valorisation of acid mine drainage treatment sludge as remediation component to control acid generation from mine wastes, part 2: Field experimentation. *Miner. Eng.* 76, 117–125.

- Dempsey, B.A., Jeon, B.H., 2001. Characteristics of sludge produced from passive treatment of mine drainage. *Geochem. Explor. Environ. Anal.* 1(1), 89–94.
- Duncan, W.F.A. 2010. Long term operation of engineered anaerobic bioreactors and wetland cells treating zinc, arsenic and cadmium in seepage – Results, longevity, cost and design issues. Thèse de doctorat, University of Victoria, BC, Canada, 249p.
- Dwyer, B.P., Marozas, D.C., 1997. In situ remediation of uranium contaminated groundwater. In: *Proc. of the International Containment Technology Conference*, St. Petersburg, Florida, USA, February 9–12.
- El-Ammouri, T. 2000. Heavy metals removal from effluents by adsorption on activated silica sols. Thèse de doctorat, Département de génie minier et métallurgique, Université McGill, Montréal, QC, Canada, 173 p.
- Fornarelli, R., Mullett, M., Ralph, D., 2013. Factors influencing nanofiltration of acid mine drainage. In: *Proc. of the IMWA Conference: Reliable Mine Water Technology*, Golden CO, USA, August 5–9.
- Foudhaili, T., Rakotonimaro, T.V., Neculita, C.M., Coudert, L., Lefebvre, O., 2019. Comparative efficiency of microbial fuel cells and electrocoagulation for the treatment of iron-rich acid mine drainage. *J. Environ. Chem. Eng.* 7(3), 103149.
- Galletti, A., Verlicchi, P., Ranieri E., 2010. Removal and accumulation of Cu, Ni and Zn in horizontal subsurface flow constructed wetlands: Contribution of vegetation and filling medium. *Sci. Total Environ.* 408(21), 5097–5105.
- Genty, T. 2012. Comportement hydro-bio-géo-chimique de système passifs de traitement du drainage minier acide fortement contaminé en fer. Thèse de doctorat, Sciences Appliquées, UQAT, QC, Canada, 270 p.
- Genty, T., Neculita, C.M., Bussière, B., Zagury, G.J., 2012a. Environmental behaviour of sulphate-reducing passive bioreactor mixture. In: *Proc. of the 9th International Conference on Acid Rock Drainage*, Ottawa, ON, Canada, May 20–26.
- Genty, T., Bussière, B., Potvin, R., Benzaazoua, M., Zagury, G.J., 2012b. Dissolution of calcitic marble and dolomitic rock in high iron concentrated acid mine drainage: application to anoxic limestone drains. *Environ. Earth Sci.* 66(8), 2387–2401.

- Genty, T., Bussière B., Benzaazoua M., Zagury G.J., 2012c. Capacity of wood ash filters to remove iron from acid mine drainage: Assessment of retention mechanism. *Mine Water Environ.* 31(4), 273–286.
- Genty, T, Bussière, B., Paradie, M., Neculita, C.M., 2016. Passive biochemical treatment of ferriferous mine drainage: Lorraine mine site, Northern Québec, Canada. In: Proc. of the International Mine Water Association (IMWA) Conference, Leipzig, Germany, July 11–15.
- Genty, T., Bussière, B., Benzaazoua, M., Neculita, C.M., Zagury, G.J., 2017. Iron removal in highly contaminated acid mine drainage using passive biochemical reactors. *Water Sci. Technol.* 76, 833–1843.
- Genty, T., Bussière, B., Benzaazoua, M., Neculita, C.M., Zagury, G.J., 2018. Changes in efficiency and hydraulic parameters during the passive treatment of ferriferous acid mine drainage in Biochemical Reactors. *Mine Water Environ.* 37(4), 686–695.
- Gibert, O., Rötting, T., Cortina, J.L., Pablo, J., Ayora, C., Carrera, J., Bolzicco, J., 2011. In-situ remediation of acid mine drainage using a permeable reactive barrier in Aznalcóllar (SW Spain). *J. Hazard. Mater.* 191(1–3), 287–295.
- Goulet, R.R., Pick, F.R., 2001. Changes in dissolved and total Fe and Mn in a young constructed wetland: Implications for retention performance. *Ecol. Eng.* 17(4), 373–384.
- Grajales-Mesa, S.J., Malina, G., 2016. Screening reactive materials for a permeable barrier to treat TCE-contaminated groundwater: laboratory studies. *Environ. Earth Sci.* 75, 772.
- Guemiza, K., Coudert, L., Metahni, S., Mercier, G., Besner, S., Blais, J.F., 2017. Treatment technologies used for the removal of As, Cr, Cu, PCP and/or PCDD/F from contaminated soil: A review. *J. Hazard. Mater.* 333, 194–214.
- Gusek, J.J., Wildeman, T.R., 1997. Treatment of acid mine drainage part 1. In: Proceedings of the 4th ICARD, Vancouver, BC, May 31-June 6.
- Gusek, J.J., Kelsey, J., Schipper, R., Shipley, B. 2011. Biochemical reactor construction and mine pool chemistry changes, Golinsky Mine, California. In: Proc. of the 28th National Meeting of the American Society of Mining and Reclamation (ASMR), Bismarck, ND, USA, June 11–16.

- Harris, M.A., Ragusa, S., 2001. Bioremediation of acid mine drainage using decomposable plant material in a constant flow bioreactor. *Environ. Geol.* 40(10), 1192–1204.
- Hedin, R.S., Watzlaf, G.R., 1994. The effects of anoxic limestone drains on mine water chemistry. In: *Proc. of the International Land Reclamation and Mine drainage Conference*, Pittsburgh, PA, USA, April 24–29.
- Hedin, R.S., 2013. Temperature independent removal of iron in a passive mine water system. In: *Proc. of the IMWA Conference: Reliable Mine Water Technology*, Golden, CO, USA, August 5 – 9.
- Hedin, R., Weaver, T., Wolfe, N., Watzlaf, G., 2013. Effective passive treatment of coal mine drainage. In: *Proc. of the 35th Annual National Association of Abandoned Mine Land Programs Conference*, Daniels, WV, USA, September 22–25.
- Hotton, G., 2019. Influence des changements climatiques sur la performance de couverture à effets de barrière capillaire : étude du cas Lorraine. *Rapport de maîtrise*, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Qc, 216 p.
- Johnson, D.B., Hallberg, K.B. 2005. Acid mine drainage remediation options: A review. *Sci. Total Environ.* 338(1-2), 3–14.
- Johnson, D.B., 2014. Recent developments in microbiological approaches for securing mine wastes and for recovering metals from mine waters. *Minerals* 4(2), 279–292.
- Jong, T., Parry, D., 2005. Evaluation of the stability of arsenic immobilized by microbial sulfate reduction using TCLP extractions and long-term leaching techniques. *Chemosphere* 60, 254–265.
- Kefeni, K.K., Msagati, T.A. M., Mamba, B.B., 2017. Acid mine drainage: Prevention, treatment options, and resource recovery: A review. *J. Clean.Prod.* 151, 475–493.
- Ko, M.S., Kim, J.Y., Park, H.S., Kim, K.W., 2015. Field assessment of arsenic immobilization in soil amended with iron rich acid mine drainage sludge. *J. Clean. Prod.* 108, 1073–1080.
- Koide, R., Tokoro, C., Murakami, S., Adachi, T., Takahashi, A., 2012. A model for prediction of neutralizer usage and sludge generation in the treatment of acid mine drainage from abandoned mines: Case studies in Japan. *Mine Water Environ.* 31(4), 287–296.

- Kousi, P., Remoundaki, E., Hatzikioseyan, A., Korkovelou, V., Tsezos, M., 2018. Fractionation and leachability of Fe, Zn, Cu and Ni in the sludge from a sulphate-reducing bioreactor treating metal-bearing wastewater. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25(36), 35883–35894.
- Kuyucak, N., Lindvall, M., Sundqvist, T., Sturk, H., 2001. Implementation of a high density sludge “HDS” treatment process at the Krsitinebergmine site. In: *Proc. of Securing the Future, International Conference on Mining and the Environment*, Skelleftea, Sweden, June 25–July 1.
- Kuyucak, N., Chabot, F., Martschuk, J., 2006. Successful implementation and operation of a passive treatment system in an extremely cold climate, Northern Quebec, Canada. In: *Proceedings of the 7th International International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD)*, St Louis (MO), USA, March 27–30.
- Lefticariu, L., Walters, E.R., Pugh, C.W., Benderb, K.S., 2016. Sulfate reducing bioreactor dependence on organic substrates for remediation of coal-generated acid mine drainage: Field experiments. *Appl. Geochem.* 63, 70–82.
- Libéro, C., 2007. Étude écotoxicologique au site minier Wood Cadillac avant et après bio-traitement passif. *Rapport de maîtrise*, Université de Montréal, QC, Canada, 161 p.
- Lindsay, M.B.J., Moncur, M.C, Bain, J.G, Jambor, J.L., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., 2015. Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings. *Appl. Geochem.* 57, 157–177.
- Littlejohn, P., Kratochvil, D., Consigny, A., 2015. Using novel technology for residue management and sustainable mine closure. In: *Proc. of the 10th Mine Closure Conference*, Vancouver, BC, Canada, June 1–3.
- Ludwig, R.D., McGregor, R.G., Blowes, D.W., Benner, S.G., Mountjoy, K., 2002. A permeable reactive barrier for treatment of heavy metals. *Ground Water* 40(1), 59–66.
- Luo, H., Liu, G., Zhang, R., Bai, Y., Fu, S., Hou, Y., 2014. Heavy metal recovery combined with H₂ production from artificial acid mine drainage using the microbial electrolysis cell. *J. Hazard. Mater.* 270, 153–159.

- Ma, W., Chen, D., Pan, M., Gu, T., Zhong, L., Chen, G., Yan, B., Cheng, A., 2019. Performance of chemical chelating agent stabilization and cement solidification on heavy metals in MSWI fly ash: A comparative study. *J. Environ. Manage.*, 247, 169–177.
- Macías, F., Caraballo, M.A., Nieto, J.M., 2012a. Environmental assessment and management of metal-rich wastes generated in acid mine drainage passive remediation systems. *J. Hazard. Mater.* 229–230, 107–114.
- Macías, F., Caraballo, M.A., Nieto, J.M., Rötting, T.S., Ayora, C., 2012b. Natural pretreatment and passive remediation of highly polluted acid mine drainage. *J. Environ. Manage.* 104, 93–100.
- Macías, F., Caraballo, M.A., Rötting, T.S., Pérez-López, R., Nieto, J.M., Ayora, C., 2012c. From highly polluted Zn-rich acid mine drainage to nonmetallic waters: implementation of a multi-step alkaline passive treatment system to remediate metal pollution. *Sci. Total Environ.* 433, 323–330.
- Macías, F., Pérez-López R., Caraballo, M.A., Canovas, R.C., Nieto, J.M., 2017. Management strategies and valorization for waste sludge from active treatment of extremely metal-polluted acid mine drainage: A contribution for sustainable mining. *J. Clean. Prod.* 141, 1057–1066.
- Mackie, A.L., Walsh, M.E., 2015. Investigation into the use of cement kiln dust in high density sludge (HDS) treatment of acid mine water. *Water Res.* 85, 443–450.
- Madzin, Z., Mohd-Kusin, F., Shakirinm, M., Zahar, M., Muhammead N., 2016. Passive in situ remediation using permeable reactive barrier for groundwater treatment. *Pertanika J. Scho. Res. Rev.* 2(22), 1–11.
- Maqsood, A., Bussière, B., Aubertin, M., Potvin, R., Cyr, J., 2007. Evaluation of the hydraulic residence time in the limestone drains of the Lorraine site, Latulippe, Quebec. *Proceeding of the IV international conference on Mining and the Environment, Sudbury*, 1-11 p.
- Mayer, K.U., Benner, S.G., Blowes, D.W., 2006. Process-based reactive transport modeling of a permeable reactive barrier for the treatment of mine drainage. *J. Contam. Hydrol.* 85(3–4), 195–211.

- Mbonimpa, M., Bouda, M., Demers, I., Benzaazoua, M., Bois, D., Gagnon M., 2016. Preliminary geotechnical assessment of the potential use of mixtures of soil and acid mine drainage neutralization sludge as materials for the moisture retention layer of covers with capillary barrier effects. *Can. Geotech. J.* 53(2), 828–838.
- McDonald, D.M, Webb, J., Taylor J., 2006. Chemical stability of acid rock drainage treatment sludge and implications for sludge management. *Environ. Sci. Technol.* 40(6), 1984–2074.
- Michalková, E., Schwarz, M., Pulišová, P., Máša, B., Sudovský, P., 2013. Metals recovery from acid mine drainage and possibilities for their utilization. *Pol. J. Environ. Stud.* 22(4), 1111–1118.
- Neculita, C.M., Zagury, G.J., Bussière, B., 2007. Passive treatment of acid mine drainage in bioreactors using sulphate-reducing bacteria: critical review and research needs. *J. Environ. Qual.* 36(1), 1–16.
- Neculita, C.M., 2008. Traitement biologique passif du drainage minier acide : sources de carbone, mécanismes d'enlèvement des métaux et écotoxicité. Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal, Montréal, Canada, 244 p.
- Neculita, C.M., Zagury, G.J., Bussière, B., 2008a. Effectiveness of sulphate-reducing passive bioreactors for treating highly contaminated acid mine drainage: I. Effect of hydraulic retention time. *Appl. Geochem.* 23, 3442–3451.
- Neculita, C.M., Zagury, G.J., Bussière B., 2008b. Effectiveness of sulfate-reducing passive bioreactors for treating highly contaminated acid mine drainage: II. Metal removal mechanisms and potential mobility. *App. Geochem.* 23(12), 3545–3560.
- Ness, I., Janin, A., Stewart, K., 2014. Passive treatment of mine impacted water in cold climates: A review. Yukon Research Centre, Yukon College, 56p.
- Neuman, D.R., Brown, P.J., Jennings, S.R., 2014. Metals associated with acid rock drainage and their effect on fish health and ecosystems. In: Jacobs, J.A., Lehr, J.H., Testa, S.M. (Eds.), *Acid Mine Drainage, Rock Drainage, and Acid Sulfate Soils: Causes, Assessment, Prediction, Prevention, and Remediation*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ (USA), pp. 139–169.

- Nodwell, M., Kratochvil D., 2012. Sulphide precipitation and ion exchange technologies to treat acid mine. In: Proc. of the ICARD, Ottawa, ON, Canada, May 20–26.
- Nordstrom, K., Blowes, D.W., Ptacek, C.J., 2015. Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: an update. *Appl. Geochem.* 57, 3–16.
- Nyquist, J., Greger, M., 2009. A field study of constructed wetlands for preventing and treating acid mine drainage. *Ecol. Eng.* 35(5), 630–642.
- Pandey, P., Shinde, V.N., Deopurkar, R.L., Kale, S.P., Patil, S.A., Pant, D., 2016. Recent advances in the use of different substrates in microbial fuel cells toward wastewater treatment and simultaneous energy recovery. *Appl. Energy* 168, 706–723.
- Prasad, M.N.V., Shih, K., 2016. Environmental materials and waste 1st Edition: Resource recovery and pollution prevention. Academic Press, 750 p.
- Peer, R.A.M., LaBar, J.A., Winfrey, B.K., Nairn, R.W., Llanos-López, F.S., Strosnider, W.H.J., 2015. Removal of less commonly addressed metals via passive cotreatment. *J. Environ. Qual.* 44(2), 704–710.
- Pérez-López, R., Macías, F., Caraballo, M.A., Nieto, J.M., Román-Ross, G., Tucoulou, R., Ayora, C., 2011. Mineralogy and geochemistry of Zn-rich mine-drainage precipitates from an MgO passive treatment system by Synchrotron-based X-ray analysis. *Environ. Sci. Technol.* 45(18), 7826–7833.
- Potvin, R. 2009. Évaluation à différentes échelles de la performance de systèmes de traitement passif pour des effluents fortement contaminés par le drainage minier acide. Thèse de doctorat, Sciences Appliquées, UQAT, QC, Canada, 366 p.
- Pozo-Antonio, S., Puente-Luna, I., Lagüela-López, S., Veiga-Ríos, M., 2014. Techniques to correct and prevent acid mine drainage: A review. *Dyna-Colombia*, 81(184), 186–73.
- Proteaux, A., 2020. Influence de la végétation sur la performance d'une couverture à effet de barrière capillaire pour contrôler le drainage minier acide. Thèse de doctorat, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Rouyn-Noranda (en cours).

- Radjenovic, J., Sedlak, D.L., 2015. Challenges and opportunities for electrochemical processes as next-generation technologies for the treatment of contaminated water. *Environ. Sci. Technol.* 49(19), 11292–11302.
- Rakotonimaro, T.V., Neculita, C.M., Bussière, B., Zagury, G.J., 2016. Effectiveness of various dispersed alkaline substrates for the pre-treatment of ferriferous acid mine. *App. Geochem.* 73, 13–23.
- Rakotonimaro, T.V., Neculita, C.M., Bussière, B., Benzaazoua, M., Zagury, G.J., 2017a. Recovery and reuse of sludge from active and passive treatment of mine drainage-impacted waters: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24(1), 73–91.
- Rakotonimaro, T.V., Neculita, C.M., Bussière, B., Zagury, G.J., 2017b. Comparative column testing of three reactive mixtures for the bio-chemical treatment of iron-rich acid mine drainage. *Miner. Eng.* 111, 79–89.
- Rakotonimaro, T.V., Neculita, C.M., Bussière, B., Genty, T., Zagury, G.J., 2018. Performance assessment of laboratory and field-scale multi-step passive treatment of iron-rich acid mine drainage for design improvement. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25(18), 17575–17589.
- Robertson, A.M.G., Shaw, S.C., 1997. Options for the stabilization of sludge from acid mine drainage water treatment plants. In: *Proc. of the Wismut 97 Workshop on Water treatment and residue management- Conventional and Innovative solutions*, Wismut, Chemnitz, Germany, September 24–26.
- Rose, P., 2013. Long-term sustainability in the management of acid mine drainage wastewaters – Development of the Rhodes BioSURE Process. *Water SA* 39(5), 583–592.
- Rutkowski, T., Walker, R., Gusek, J., Baker, M., 2010. Pilot scale treatment of selenium in gravel pit seepage water using biochemical reactor technology. In: *Proc. of the National Meeting of the ASMR*, Pittsburgh, PA, USA, June 5–11.
- Rzepa, G., Bajda, T., Ratajczak, T., 2009. Utilization of bog iron ores as sorbents of heavy metals. *J. Hazard. Mater.* 162(2-3), 1007–1013.
- Sapsford, D., Santonastaso, M., Thorn, P., Kershaw, S., 2015. Conversion of coal mine drainage ochre to water treatment reagent: Production, characterisation and application for P and Zn removal. *J. Environ. Manage.* 160, 7–15.

- Shabalala, A.N., Ekolu, S.O., Diop, S., Solomom, F., 2017. Pervious concrete reactive barrier for removal of heavy metals from acid mine drainage – column study. *J. Hazard. Mater.* 323, 641–653.
- Shepherd, J.G., Sohi, S.P., Heal, K.V., 2016. Optimizing the recovery and re-use of phosphorous from wastewater effluent for sustainable fertilizer development. *Water Res.* 94, 155–165.
- Sibrell, P. L., Watten, B. J., Boone, T., 2003. Remediation of acid mine drainage at the Friendship Hill national historic site with a pulsed limestone bed process. *Electromet. Environ. Hydromet.* 2, 1823–1859.
- Sibrell, P.L., Tucker, T.W., 2012. Fixed bed sorption of phosphorus from wastewater using iron oxide-based media derived from acid mine drainage. *Water Air Soil Pollut.* 223(8), 5105–5117.
- Simonton, S., Dimsha, M., Thomson, B., Barton, L.L., Cathey, G., 2000. Long-term stability of metals immobilized by microbial reduction. In: *Proc. of the 2000 Conference on Hazardous Waste Research: Environmental Challenges and Solutions to Resource Development, Production and Use*, Southeast Denver, CO, May 23–25.
- Skousen, J., Zipper, C.E., Rose, A., Ziemkiewicz, P.F., Nairn, R., McDonald, L.M., Kleinmann, R.L., 2017. Review of passive systems for acid mine drainage treatment. *Mine Water Environ.* 36(1), 133–153.
- Skousen, J., Zipper, C.E., McDonald, L. M., Hubbart, J.A., Ziemkiewicz, P.F., 2019. 14 - Sustainable reclamation and water management practices. Editor(s): Joseph Hirschi, *Advances in Productive, Safe, and Responsible Coal Mining*, Woodhead Publishing, 271–302.
- Smirnova, E., B. Bussière, F. Tremblay, and Y. Bergeron. 2011. Vegetation succession and impacts of bioinvasion on covers used to limit acid mine drainage. *J. Environ. Qual.* 40, 133-143.
- Smith, K.S., Figueroa, L.A., Plumlee, G.S., 2013. Can treatment and disposal costs be reduced through metal recovery. In: *Proc. of the Reliable Mine Water Technology*, International Mine Water Association Conference, Colorado, USA, August 5–9.

- Speer, S., Champagne, P., Anderson, B., 2012. Pilot-scale comparison of two hybrid-passive landfill leachate treatment systems operated in a cold climate. *Biores. Technol.* 104, 119–145.
- St-Arnault, M., Bussière, B., Potvin, R., Aubertin., M., 2005. Travaux de caractérisation préliminaires réalisés sur les drains dolomitiques du site Lorraine. Rapport de stage, Chaire industrielle CRSNG Polytechnique – UQAT et Chaire de recherche du Canada sur la restauration des sites miniers abandonnés.
- Taylor, J., Pape, S., Murphy, N., 2005. A summary of passive and active treatment technologies for acid and metalliferous drainage (AMD). In: Proc. of the 5th Australian workshop on acid drainage, Fremantle, Australia, August 29–31.
- Turovskiy, I.S. 2000. Dewatering of wastewater sludge. In: Proc. of 75th Annual Florida Water Resources Conference, Tampa, FL.
- Turovskiy, I.S., Mathai, P. K., 2006. Wastewater sludge processing, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 353 p.
- USEPA (US Environmental Protection Agency), 1989. Stabilization/Solidification of CERCLA and RCRA Wastes: Physical Tests, Chemical Testing Procedures, Technology Screening, and Field Activities. EPA/625/6-89/022. Cincinnati, OH, 79 p.
- USEPA, 2000. Solidification/Stabilization Use at Superfund Sites. EPA/542/R-00/010. Washington, DC, 23 p.
- USEPA, 2014. USEPA's Office of Superfund Remediation and Technology Innovation reference guide to Treatment Technologies for Mining-Influenced Water, EPA 542-R-14-001.
- Vasquez, Y., Escobar, M.C., Neculita, C.M., Arbeli, Z., Roldan, F., 2016a. Selection of reactive mixture for biochemical passive treatment of acid mine drainage. *Environ. Earth. Sci.* 75(7), 1–11.
- Vasquez, Y., Escobar, M.C., Neculita, C.M., Arbeli, Z., Roldan, F., 2016b. Biochemical passive reactors for treatment of acid mine drainage: Effect of hydraulic retention time on the evolution of efficiency, composition of reactive mixture and microbial activity. *Chemosphere*, 153, 244–253.

- Vymazal, J., Lenka-Kröpfelová, L., 2011. A three-stage experimental constructed wetland for treatment of domestic sewage: First 2 years of operation. *Ecol. Eng.* 37(1), 90–98.
- Wang, Y., Pleasanta, S., Jain, P., Powell, J., Townsend, T., 2016. Calcium carbonate-based permeable reactive barriers for iron and manganese groundwater remediation at landfills *Waste Manag.* 53, 128–135.
- Watzlaf, G.R., Schroeder, K.T., Kairies, C.L., 2000. Long-term performance of anoxic limestone drains. *Mine Water Environ.* 19(2), 98–110.
- Waybrant, K.R., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., 2002. Treatment of mine drainage using permeable reactive barriers: column experiments. *Environ. Sci. Technol.* 36(6), 1349–1356.
- Xu, L., Zheng, T., Yang, S., Zhang, L., Wang, J., Liu, W., Ghenm L., Diwu, J., Chai, Z., Wang, S., 2016. Uptake mechanisms of Eu(III) on hydroxyapatite: A potential permeable reactive barrier backfill material for trapping trivalent minor actinides. *Environ. Sci. Technol.* 50(7), 3852–3859.
- Yang, B., Can, C.Y., Yang, C.S., Liao, W.B., Chang, H., Shu, W.S., 2006. Long-term efficiency and stability of wetlands for treating wastewater of a lead/zinc mine and the concurrent ecosystem development. *Environ. Pollut.* 143(3), 499–512.
- Zhang, T., Tu, Z., Lu, G., Duan, X., Yi, X., Guo, C., Dang, Z., 2017. Removal of heavy metals from acid mine drainage using chicken eggshells in column mode. *J. Environ. Manage.* 188, 1–8.
- Zhou, L., Liu, J., Don, F., 2017. Spectroscopic study on biological mackinawite (FeS) synthesized by ferric reducing bacteria (FRB) and sulfate reducing bacteria (SRB): Implications for in-situ remediation of acid mine drainage. *Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spec.* 173, 544–548.
- Zinck, J.M., Wilson, L.J., Chen, T.T., Griffith, W., Mikhail, S., Turcotte, A.M., 1997. Characterization and stability of acid mine drainage treatment sludges. Mining and Mineral Sciences Laboratories Report 96-079 (CR), MEND Report 3.42.2, 397p. <http://mend-nedem.org/wp-content/uploads/2013/01/3.42.2a.pdf> (dernier accès 20.09.19).

- Zinck, J.M., Hogan, C.M., Griffith, W.F., Laflamme, G., 1999. The effect of process parameters and aging on Lime sludge density and stability, MEND Report 3.42.2b. <http://mend-nedem.org/wp-content/uploads/2013/01/3.42.2b.pdf> (dernier accès 20.09.19).
- Zinck, J., 2005. Review of disposal, reprocessing and reuse options for acidic drainage treatment sludge. MEND Report 3.42.3, 68p. <http://mend-nedem.org/wp-content/uploads/2013/01/3.42.3.pdf> (dernier accès 20.09.19).
- Zinck, J., Griffith, W., 2006. Evaluation of sludge management options. In: Proceedings of the 7th ICARD, Leadership: Gateway to the future, St Louis, MI, USA, March 27–30.
- Zinck, J., Griffith, W., 2012. Evaluation of sludge management options. In: Proceedings of the 9th ICARD, Ottawa, ON, Canada, May 20–26.
- Zinck, J., Griffith, W., 2013. Review of acidic drainage treatment and sludge management operations, MEND Report 3.43.1. CANMETMMSL, 101p. http://mend-nedem.org/wp-content/uploads/3.43.1_ReviewMineDrainageTreatmentSludge.pdf (dernier accès 20.09.19).

**ANNEXE A TRAITEMENT PAR
STABILISATION/SOLIDIFICATION DES RÉSIDUS POST-
TRAITEMENT: PRÉPARATION DES MOULES**

Département, Institut de recherche Mines et Environnement (IRME)

Université du Québec à Abitibi- Témiscamingue (UQAT)

Mots clés : résidus post-traitement, stabilisation, solidification, moules

La formulation des mélanges utilisés dans la fabrication des moules a été faite en plusieurs étapes. L'eau du mélange utilisé est l'eau de robinet. Les paramètres mesurés lors de la préparation du mélange sont le Slump final, la quantité totale d'eau ajoutée, la quantité de solides et de liants ajoutés en supplément éventuel de la recette initialement prévue (si ajout d'eau trop élevé par exemple) et la teneur en eau de la pâte moulée (pour vérification des calculs). Concernant la consistance du mélange, le slump test ASTM C-143 a été déterminé en utilisant le cône d'Abrams. Ce dernier est un moule tronconique (Figure A.1) qui a les dimensions suivantes (Australian Standard, 1998) :

- Hauteur : 300 mm
- Diamètre inférieur : 200 mm
- Diamètre supérieur : 100 mm

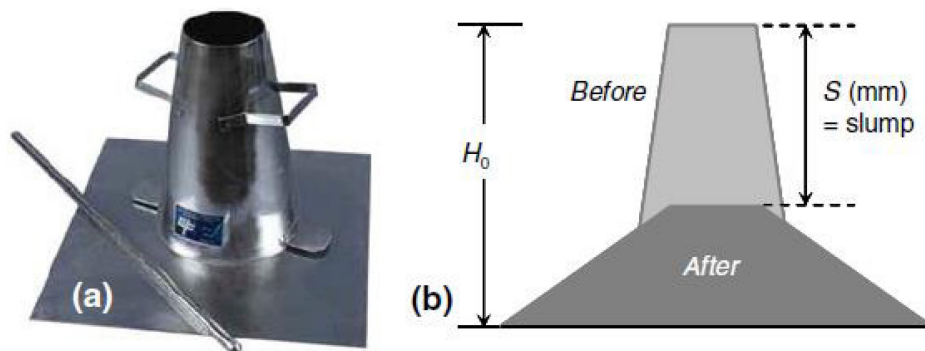


Figure A.1. Principe de la mesure du slump (tiré de Belem et Benzaazoua, 2008)

Le principe de la mesure est le suivant :

- Le cône est placé sur une surface plane (sol) et est rempli en trois couches égales et pilonnées 25 fois après chaque couche
- Le cône est rasé une fois rempli pour aplatir la surface
- Le cône est ensuite retiré verticalement

L'affaissement du mélange est alors mesuré avec une règle. Il représente la distance entre le sommet du cône et le haut du remblai affaissé (Figure A.1).

Avant de commencer à faire les mélanges, les teneurs en eau, les densités relatives des solides et des liants ont été déterminées. Le mélange est ensuite ajusté (par l'ajout de l'eau et/ou de solides) afin d'atteindre un slump visé de 7 pouces (178 mm). Les équations utilisées pour calculer les masses nécessaires sont les suivantes :

La masse sèche du solide de Lorraine M_t dans le mélange composite (MC) est calculée comme suit:

$$M_t = M_T(1 - A_m) \left(\frac{C_{w_MC}}{1 + B_w} \right)$$

M_t : masse sèche du solide de Lorraine dans le MC (g)

A_m : fraction massique du mélange cendres de bois et sable par rapport aux solides de Lorraine sec + mélange cendres de bois et sable

C_{w_MC} : fraction massique solide du mélange composite (%)

B_w : teneur en liant (massique) par masse sèche de solides de Lorraine + mélange cendres de bois et sable

M_T : masse totale du MC (g)

La masse sèche du mélange de cendre de bois et sable dans le MC est calculée comme suit:

$$M_{cbs} = M_T A_m \left(\frac{C_{w_MC}}{1 + B_w} \right)$$

M_{cbs} : masse sèche du mélange cendre de bois et sable (g)

La masse sèche de liant M_l dans le MC est calculée comme suit:

$$M_l = M_T C_{w_MC} \left(\frac{B_w}{1 + B_w} \right)$$

M_l : masse sèche de liant dans MC (g)

La masse totale d'eau nécessaire M_e pour le MC est calculée comme suit:

$$M_e = M_T(1 - C_{w_MC})$$

M_e : masse totale d'eau nécessaire pour le mélange (g)

La masse d'eau à ajouter M_{e_aj} au MC est calculée comme suit:

$$M_{e_aj} = M_T(1 - C_{w_MC}) - \left[M_T(1 - A_m) \left(\frac{C_{w_MC}}{1 + B_w} \right) \right] \left(\frac{1}{C_{wL}} - 1 \right)$$

M_{e_aj} : masse d'eau à ajouter (g)

C_{wL} : fraction massique du solide de Lorraine

Le rapport eau sur liant (e/l) peut être calculé comme suit:

$$\frac{e}{l} = \frac{M_e}{M_l} = \left(\frac{1}{C_{w_MC}} - 1 \right) \left(\frac{1}{B_w} + 1 \right)$$

La M_T est liée au volume total de la pâte V_{tp} (ou du mélange MC) comme suit:

$$M_T = \rho_{h_MC} * V_{tp}$$

ρ_{h_MC} : masse volumique du MC humide (g/cm³)

V_{tp} : volume total de la pâte (cm³)

$$V_{tp} = n * V_{moule} * Fs$$

n : nombre de moule

Fs : facteur de sécurité

V_{moule} : volume d'un moule (cm³)

$$V_{moule} = \pi * \frac{d^2}{4} * H$$

d : diamètre du moule (cm³)

H : hauteur du moule (cm³)

$$\rho_{h_MC} = \left(\frac{C_{w_MC}}{\rho_{s_MC}} + \frac{1 - C_{w_MC}}{\rho_e} \right)^{-1}$$

ρ_e : masse volumique de l'eau (g/cm³)

ρ_{s_MC} : masse volumique du MC sec (g/cm³)

$$\rho_{s_MC} = (1 + B_w) \left(\frac{A_m}{\rho_{s_cbs}} + \frac{1 - A_m}{\rho_{s_Lorraine}} + \frac{B_w}{\rho_{s_liant}} \right)^{-1}$$

ρ_{s_cbs} : masse volumique du mélange cendre de bois et sable (g/cm^3)

$\rho_{s_Lorraine}$: masse volumique du solide de Lorraine (g/cm^3)

ρ_{s_liant} : masse volumique du liant total (g/cm^3)

Le rapport massique du liant (ou teneur) B_w et A_m sont donnés comme suit :

$$B_w = \frac{M_l}{M_t + M_{cbs}}$$

$$A_m = \frac{M_{cbs}}{M_t + M_{cbs}} = B_w \left(\frac{M_{cbs}}{M_l} \right) = 1 - B_w \left(\frac{M_t}{M_l} \right)$$

C_{w_MC} est calculée comme suit:

$$C_{w_MC} = \frac{M_t + M_l + M_{cbs}}{M_T} = \frac{M_t}{M_T} \left(\frac{1 + B_w}{1 - A_m} \right)^{-1} = \left[1 + \frac{M_e}{M_t} \left(\frac{1 - A_m}{1 + B_w} \right) \right]^{-1}$$

Pour un liant composite, ρ_{s_Liant} est calculée comme suit:

$$\rho_{s_Liant} = \left(\sum_{i=1}^{Nl} \frac{x_i^l}{\rho_{s_cim_i}} \right)^{-1}$$

x_i^l : fraction massique du liant i

$\rho_{s_cim_i}$: masse volumique du liant i (g/cm^3)

Nl : nombre total de liant

i : liant i

Dans cette étude, le calcul de masse des différents solides lors du traitement par S/S a été réalisé en utilisant Excel comme suit (Figure A.2) :

		M1	M2	M3	MR1	MR2	MR3
# Batch		11520	11523	11524	11525	11526	11527
diam. moule (pouce)		3	3	3	3	3	3
H. moule (pouce)		6	6	6	6	6	6
nb. moules		20	20	20	21	19	23
% solide pâte visé		80.0%	80.0%	80.0%	80.0%	80.0%	80.0%
taux de liant (%)		20.00%	20.00%	20.00%	20.00%	20.00%	20.00%
facteur de sécurité (%)		25%	25%	25%	25%	25%	25%
degré de saturation (%)		100%	100%	100%	100%	100%	100%
GU (CEM I)	3.12	100.00%	20.00%	50.00%	100.00%	20.00%	50.00%
Slag (Laitier)	2.94	0.00%	80.00%	0.00%	0.00%	80.00%	0.00%
Fly-ash type C	2.68	0.00%	0.00%	50.00%	0.00%	0.00%	50.00%
Matériaux							
Lorraine	2.31	40.00%	40.00%	40.00%	0.00%	0.00%	0.00%
Sable	2.65	25.00%	25.00%	25.00%	100.00%	100.00%	100.00%
Cendre	1.75	35.00%	35.00%	35.00%	0.00%	0.00%	0.00%
GS (masse volumique) liant		3.12	2.98	2.90	3.12	2.98	2.90
Gs (masse volumique) Lorraine+sable+cendre		2.20	2.20	2.20	2.65	2.65	2.65
Volume moule (cm³)		695	695	695	695	695	695
Volume total pâte (cm³)		17375	17375	17375	18244	16506	19981
Masse sèche Lorraine (g)		8487	8487	8487	0	0	0
Masse sèche Sable (g)		5305	5305	5273	22280	20082	24257
Masse sèche Cendre (g)		7426.5	7426.5	7426.5	0.0	0.0	0.0
Masse sèche totale-Résidus		21218.7	21138.6	21093.4	22279.6	20081.7	24257.4
masse totale liant (g)		4243.7	4227.7	4218.7	4455.9	4016.3	4851.5
masse totale eau (g)		6365.6	6341.6	6328.0	6683.9	6024.5	7277.2
Masse eau résidu (g)		4305.7	4305.7	4305.7	0.0	0.0	0.0
#Batch		11520	11523	11524	11525	11526	11527
Masse Humide Lorraine (g)		8487.5	8487.5	8487.5	0.0	0.0	0.0
Masse Humide Sable (g)		5305	5305	5273	22280	20082	24257
Masse Humide Cendres (g)		11732.3	11732.3	11732.3	0.0	0.0	0.0
Masse Humide Total (g)		25524	25524	25493	22280	20082	24257
eau à ajouter (g)		2059.9	2035.8	2022.3	6683.9	6024.5	7277.2
Masse liants	GU (CEM I)	4243.7	845.5	2109.3	4455.9	803.3	2425.7
	Slag (Laitier)	0.0	3382.2	0.0	0.0	3213.1	0.0
	Fly-ash type C	0.0	0.0	2109.3	0.0	0.0	2425.7
Matériaux	Lorraine	8487.5	8455.4	8437.4	0.0	0.0	0.0
	Sable	5304.7	5284.6	5273.3	22279.6	20081.7	24257.4
	Cendre	7426.5	7398.5	7382.7	0.0	0.0	0.0

Figure A.2. Exemple de feuille Excel utilisée pour calculer les masses

Les étapes de la préparation des mélanges sont les suivantes :

- *Étape 1.* Verser dans un contenant une certaine quantité d'eau du robinet (la masse d'eau est notée) ;
- *Étape 2.* Ajouter le liant ou le mélange de liant sec ;
- *Étape 3.* Mélanger l'eau et le liant au moyen d'une cuillère jusqu'à l'obtention d'une boue homogène sous forme de coulis (rajouter de l'eau si nécessaire en notant la masse d'eau) ;

- *Étape 4.* Introduire le résidu solide (Lorraine) et la cendre de bois dans la bétonnière électrique. Bien mélanger l'ensemble de solides pendant 3 minutes (pour les mélanges M1 à M3) ;
- *Étape 5.* Ajouter le sable dans la bétonnière et mélanger encore 2 minutes ;
- *Étape 6.* Ajouter le coulis de liant, préalablement préparé, dans la bétonnière et mélanger pendant 5 minutes ;
- *Étape 7.* Au besoin, ajouter progressivement de faibles quantités d'eau afin de favoriser le brassage du solide et du coulis (la quantité d'eau ajoutée est notée) ;
- *Étape 8.* Lorsque la consistance souhaitée est obtenue, arrêter la bétonnière et racler les parois internes avec une cuillère afin d'éviter les dépôts. Mélanger encore pendant 1 à 2 minutes ;
- *Étape 9.* Contrôler la consistance du mélange au moyen du cône d'Abrams en mesurant l'affaissement d'un échantillon (Figure A.3) ;
- *Étape 10.* Si l'affaissement du mélange est en dehors de l'intervalle visé, ajouter de l'eau (en cas d'affaissement trop faible) ou du mélange solide (en cas d'affaissement trop élevé) et reprendre à partir de l'étape 8.



Figure A.3. Mesure de l'affaissement de la pâte préparée au moyen du cône d'Abrams

Une fois la consistance atteinte (un slump de 178 mm), le remplissage des moules a été réalisé. Au total, 96 moules de 3 pouces × 6 pouces ont été remplis en trois couches. Chaque couche ajoutée est pilonnée 25 fois avec la tige métallique (15 fois en périphérie du moule et 10 fois au centre). Lors du pilonnage d'une couche, la tige métallique doit pénétrer d'environ 1 cm dans la couche inférieure afin d'assurer l'homogénéisation entre les deux couches et d'éviter qu'il y ait séparation des deux couches (Figure A.4). Après le remplissage, les moules sont placés dans la chambre humide ($H_r > 90\%$) pour leur cure (28 jours, 56 jours, 120 jours et 365 jours).



Figure A.4. Quelques étapes de préparation des moules

Références

- Australian Standard AS 1012.3.1, 1998. Methods of testing concrete: Method 3.1: Determination of properties related to the consistency of concrete-Slump test.
- Belem, T., Benzaazoua, M., 2008. Design and application of underground mine paste backfill technology. *Geotech. Geol. Eng.*, 26 (2):175–175.

**ANNEXE B TRAITEMENT PAR
STABILISATION/SOLIDIFICATION DES RÉSIDUS POST-
TRAITEMENT: TEST DE LIXIVIATION SUR LES MONOLITHES**

Département, Institut de recherche Mines et Environnement (IRME)

Université du Québec à Abitibi- Témiscamingue (UQAT)

Mots clés : lixiviation, semi-dynamique, monolithes, diffusion

Le test de diffusion sur des blocs monolithiques était réalisé pour évaluer la lixiviation des contaminants durant la durée de vie dans un bloc des solides traités par S/S. Ce test est basé sur le transfert de masse du bloc étudié vers la solution de lixiviation (eau déionisée) dans laquelle les solides stabilisés sont imprégnés. Il permet également de donner des renseignements sur la cinétique de relargage des contaminants avant d'arriver aux conditions de stabilité du bloc monolithique (Environmental Agency, 2004). La réalisation de ce test était faite selon la méthode 1315 de l'USEPA (2017) et qui est analogue aux méthodes monolithiques de transfert de masse de NEN 7345, 1995 développées sous la réglementation Néerlandaise et au document CEN/TS 15863, 2009 élaboré pour le Comité Européen de Normalisation. Le principe du test consiste à lixivier des blocs de monolithes par un volume bien défini d'eau déionisée dans un réacteur fermé. Un renouvellement total périodique des lixiviats au bout de 6 heures, 1 jour, 2,25 jours, 4 jours, 9 jours, 16 jours, 36 jours et 64 jours depuis le début du test a été réalisé. À chaque renouvellement de solution, il faut réduire au maximum le temps passé par les blocs en dehors de la solution pour éviter tout type d'altération avec le CO₂ de l'air.

Une taille minimale d'échantillon de 5 cm dans le sens du transfert de masse a été utilisée et le rapport surface/liquide a été maintenu à 9 ± 1 mL/cm². Les échantillons monolithiques ont été maintenus dans l'eau à ce qu'au moins 98% de la surface totale de l'échantillon soit exposée à l'eau (2 cm entre la surface exposée et le fond de la bouteille). Les blocs sont placés au bas du récipient (Nalgene #2116-1000, Fisher Scientific) de lixiviation, à une distance minimale de 5 cm entre l'interface solide/liquide et le haut du récipient. La distance entre les faces non lixiviables et la paroi du récipient de lixiviation a été minimisée à $< 0,5$ cm, de sorte que la majorité du volume d'eau se trouve au-dessus de l'échantillon (Figure B.1) :

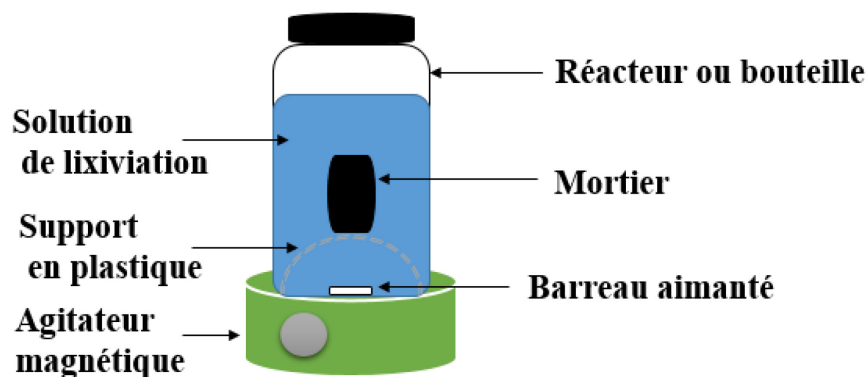


Figure B.1. Schéma du montage du test de lixiviation en monolithe

Au total, 12 échantillons de blocs cylindriques ont été testés (M1 à M3, MR1 à MR3, réalisés en duplicata) pendant 64 jours.



Figure B.2. Test de lixiviation en monolithe

Après chaque lixiviation, la masse d'eau récupérée est notée ainsi que la masse du solide. Le pH, l'Eh, la conductivité, l'acidité et l'alcalinité ont été aussi mesurés après chaque lixiviation. Ces

mesures ont été effectuées dans les 15 minutes qui suivent le changement d'eau afin d'éviter la neutralisation de la solution par exposition au dioxyde de carbone, en présence des matériaux alcalins. Les lixiviats récupérés à chaque période (au nombre de 8 pour chaque bloc, 96 au total) ont été analysés pour leur teneur en métaux par ICP-AES et en sulfates par chromatographie ionique. Préalablement à l'analyse, les lixiviats destinés pour l'analyse des métaux ont été filtrés (0.45 µm) et acidifiés avec 2 % de HNO₃ concentré.

À la fin de chaque période de lixiviation, la masse libérée est calculée pour chaque intervalle de lixiviation de la manière suivante:

$$M_{ti} = \frac{C_i * V_i}{A}$$

M_{ti} : masse libérée pendant l'intervalle de lixiviation en cours, i (mg/m²)

C_i : concentration du contaminant dans l'eau pour l'intervalle i (mg/L)

V_i : volume d'eau dans l'intervalle i (L)

La surface géométrique externe de l'échantillon exposée à l'eau A (m²)

$$A = \pi \frac{d^2}{2} + \pi dH$$

d : diamètre du bloc de monolithe (m)

H : hauteur du bloc de monolithe (m)

Références

CEN/TS 15863, 2009. Characterization of waste – Leaching behaviour tests – Dynamic monolithic leaching test with periodic leachant renewal, Comité Européen de Normalisation, Brussels, Belgium, 2009.

Environment Agency, 2004. NEN 7375: Leaching characteristics of moulded or monolithic building and waste materials. Determination of leaching of inorganic components with the diffusion test.
http://webarchive.nationalarchives.gov.uk/20140328113741/http://www.environment-agency.gov.uk/static/documents/Business/ea_nen_7375_2004_1026071.pdf (dernier accès 27.07.19).

USEPA, 2017. Method 1315: Mass Transfer Rates of Constituents in Monolithic or Compacted Granular Materials Using a Semi-Dynamic Tank Leaching Procedure. [https://www.epa.gov/sites/production/files/2017-10/documents/method_1315 - final 8-3-17.pdf](https://www.epa.gov/sites/production/files/2017-10/documents/method_1315_-_final_8-3-17.pdf) (dernier accès 27.07.19).

ANNEXE C MATÉRIEL SUPPLÉMENTAIRE AVEC LA REVUE DE LITTÉRATURE

Tableau C.1 Caractéristiques et stabilité des boues de traitement actif et passif du DMA

Origine de la boue et ses caractéristiques		Étude de la stabilité chimique de la boue			Mode de dépôt et recommandation	Étude
Origine	Caractéristiques	Échelle	Test	Stabilité		
Boues provenant des RPBs pour traitement du Fe-DMA	Présence des phases d'(oxy)hydroxydes (goethite et lepidocrocite), des minéraux carbonatés (calcite et oxamite) et des sulfures métalliques tels que le makinawite, le greigite, la pyrrhotite, la pyrite, la chalcopyrite. Ces solides renferment dans leurs réseaux du Fe, du Cd, du Ni et du Zn	Laboratoire	PES	Faible mobilité potentielle pour Mn Faible mobilité du Fe Ni et Zn ont été divisés entre les fractions réductible, oxydable et résiduelle Cd a été retenu (72-97%) dans la fraction oxydable Généralement les métaux sont immobiles lors du traitement dans le RPB	La mobilité des métaux pourrait augmenter à partir de mélanges réactifs usés si elles sont stockées de façon inappropriée. Possibilité de récupération des métaux par lixiviation acide de substrats usés à la fin du fonctionnement.	Neculita et al. (2008)
			SVA-MSE	Excès de métaux par rapport aux sulfures volatils (MSE /SAV > 1)		
Boues de cendres de bois provenant du polissage des eaux traitées dans des RPBs	Boues riches en hydroxydes de Fe et en gypse. Surface spécifique élevée (entre 46 et 159 m ² /g), carbone organique total (12-32%), pH de pâte élevé (jusqu'à 12,2)	Laboratoire	PES	Fe est principalement retrouvé dans la fraction réductible (51,1% à 73,4%) Teneurs en Mn et Ni dans la fraction soluble non négligeables: Mn (entre 2,9 et 33,3%) et Ni (8,3 à 71,8%).	Le mode de dépôt n'est pas mentionné, précaution à prendre afin d'éviter la remobilisation du Ni et du Mn	Genty et al. (2012)

Tableau C.1 Caractéristiques et stabilité des boues de traitement actif et passif du DMA (suite)

Origine de la boue et ses caractéristiques		Étude de la stabilité chimique de la boue			Mode de dépôt et recommandation	Étude
Origine	Caractéristiques	Échelle	Test	Stabilité		
RPBs riches en Fe provenant du traitement de Fe-DMA (1000-4000 mg/L)	Fe était principalement retenu par la formation d'(oxy)hydroxydes, puis par la précipitation des sulfures	Laboratoire	PES	Cr, Al et Pb étaient généralement présents sous la forme la plus stable (fraction résiduelle). Des teneurs non négligeables en Cd, Mn et Ni ont été mesurées dans les fractions soluble et échangeable. Une quantité importante de Fe est présente dans la fraction réductible ou liée aux (oxy)hydroxyde de Fe et de Mn	Fe est généralement stable sous les conditions oxydantes Stockage avec précaution dans une eau non acide (pH proche de 7) et sous conditions oxydantes pour éviter la remobilisation des métaux (Cd, Fe, Mn, Ni et Zn)	Genty et al. (2012)
			Petites colonnes	Faible lixiviation des métaux Lixiviation élevée des sulfates	Éviter le contact avec les solutions acides	
			Stockage batch	Lixiviation importante de Fe et des sulfates ainsi que le Mn avec dépassement des limites réglementaires de la D019	Stockage batch est non approprié pour ce type de boues	
			Stockage à flux en continu	Faible lixiviation de l'Al, du Cd, du Cr, du Fe, du Ni, du Pb et du Zn et une forte lixiviation du Mn	Stockage dans des cours d'eau naturel est efficace mais certaines précautions devraient être prises en considération puisque les faibles concentrations trouvées pourraient être liées à la dilution	

Tableau C.1 Caractéristiques et stabilité des boues de traitement actif et passif du DMA (suite)

Origine de la boue et ses caractéristiques		Étude de la stabilité chimique de la boue			Mode de dépôt et recommandation	Étude
Origine	Caractéristiques	Échelle	Test	Stabilité		
Boue de type MgO-SAD provenant du traitement de DMA	Boues riches en Zn et composées d'éléments majeurs (Mg, Ca et Mn) qui se sont précipités sous forme d'hydrozincite et de loseyite avec des teneurs faibles en Cd, Co et Ni	Pilote de terrain	PES	Métaux principalement libérés de la fraction réductible (ou d'(oxy)hydroxydes de Fe et Mn) avec des teneurs élevées en Zn (77%) et en Mn (86%) à l'exception de Fe, S et As	Risque majeur de libération des contaminants si la boue MgO-SAD riche en Zn est soumise à un environnement réducteur. Le meilleur est un bassin ou pond de surface ou bien dans des sites de décharge ou d'enfouissement (possiblement couvert). Boue MgO-SAD est non dangereuse si les concentrations des deux éléments Zn et Cd ne sont pas prises en compte Contact de la boue CaCO ₃ -DAS avec l'eau ou d'autres solutions de lixiviation doit être évité TCLP et EN 12457-2 seulement semblent être inappropriés pour caractériser et classer les résidus type MgO-SAD et CaCO ₃ -SAD Meilleur mode de dépôt serait dans les ponds de surface ou bien dans des sites d'enfouissement (possiblement couverts) pour les boues SAD riches en Al	Macías et al. (2012)
			TCLP	Redissolution du Zn et du Cd qui ont dépassé les limites réglementaires		
			EN 12457-2	Cd a légèrement dépassé la valeur limite réglementaire		
Boue de type CaCO ₃ -SAD riches en Fe et en Al provenant du traitement de DMA	Boues riches en Fe : Riches en Fe et S. Elles contiennent de la schwertmannite et de la goethite Boues riches en Al sont généralement composées d'Al, de S, de Ca et de Cu sous forme d'hydrobasaluminite et de gypse	Pleine échelle	PES	Boues riches en Fe : Libération importante d'Al (35%), de Zn (83%), de Cu (60%), de Mn (71%) et de Co (74%) de la fraction soluble Boues riches en Al : Al (24%), S (40%), Ca (87%), Cu (61%), Mg (60%), Zn (56%) et Mn (53%) sont les principaux polluants lessivés de la fraction soluble		
			TCLP	Boues riches en Fe : faibles concentrations en contaminants lixiviés Boues riches en Al : Redissolution de l'Al, du Zn et du Cd qui dépassent les limites réglementaires		

Tableau C.1 Caractéristiques et stabilité des boues de traitement actif et passif du DMA (suite)

Origine de la boue et ses caractéristiques		Étude de la stabilité chimique de la boue			Mode de dépôt et recommandation	Étude
Origine	Caractéristiques	Échelle	Test	Stabilité		
Traitement BHD de DMA synthétique	(Oxy)hydroxyde de Fe amorphe et gypse cristallin et présence d'Al	Laboratoire	SALT	Lorsque le PN est consommé, les éléments commencent à être lixiviés	Boues BHD doivent être maintenues au moins à un pH d'environ 7 pour maintenir leur stabilité chimique	McDonald et al. (2006)
Traitement actif conventionnel : une étape de dosage alcalin (CaO et / ou MgO) suivie d'un réservoir d'agitation / sédimentation	Boues sont riches en métaux Métaux (Zn, Mn, Fe, Al, Cu) et S provenant du DMA, en plus de Ca et de Mg dominant la composition de boues Présence de CaSO ₄ , et de phases d'(oxy)hydroxydes et/ou d'(oxy)hydroxysulfates	Pleine échelle	TCLP	Concentrations en Cd, en Zn et en Al plus élevées que les limites	Boues considérées inertes selon le test TCLP et EN 12457-2	Macías et al. (2017)
			EN 12457-2	Grande stabilité des métaux potentiellement toxiques dans les conditions chimiques mais la concentration en SO ₄ ²⁻ (87 215 mg/kg) a dépassé les limites européennes (50 000 mg/kg).	Présence de sulfates dans les limites réglementaires du Conseil Européen entraîne une divergence complète dans la classification finale du résidu. Les boues ne devraient pas être acceptées même dans les décharges pour déchets dangereux	
			PES	Pourcentages élevés en Na, en K, en S, en Mg et en Ca dans la fraction soluble Libération importante de Zn, de Mn, de Fe, de Cu et de S de la fraction réductible Plus de 50% du Pb, du Cr et de l'As sont libérés dans la fraction oxydable	En se basant sur la concentration élevée en Cd dans la fraction soluble (18%), la boue est classée comme dangereuse. Ce risque est d'autant plus marqué si les métaux libérés dans les autres fractions réductible et oxydable (surtout pour l'As) sont prises	
PES : Procédure d'extraction séquentielle ; SVA-MSE : sulfures volatils en milieu acide et métaux simultanément extractibles ; TCLP : procédure de lixiviation pour déterminer les caractéristiques de la toxicité ; EN 12457-2 : étude de la stabilité par l'essai de lixiviation de la norme européenne EN 12457-2 ; SALT : Test de lixiviation par acide fort.						

Tableau C.2 Techniques de densification des boues de traitement

Méthode	Opération/principe	Avantages	Inconvénients	Références
Épaississement par gravité	Augmentation de la teneur en solides par gravité.	Consommation d'énergie minimale; les produits chimiques de conditionnement ne sont généralement pas nécessaires; faibles coûts d'exploitation; pourcentage solide (%PS)= 4-10%.	Grand espace requis; teneurs instables et faible en solides.	Turovskiy et Mathai (2006)
Épaississant de ceinture par gravité	Repose sur le principe de la séparation solide-liquide par coagulation et floculation des solides. Le drainage de l'eau libre (sortant de la boue) se fait à travers une ceinture mobile.	Capacité de contrôle de la performance du processus; obtention d'une teneur élevée en solide; coût d'investissement relativement faible; consommation d'énergie faible; %PS=8-12%.	Nécessite un entretien en continu; dépendant de l'utilisation du polymère.	Walker et Kelley (2005); Turovskiy et Mathabi (2006)
Épaississeur du tambour rotatif	Similaire à un épaississeur de ceinture par gravité, permet la séparation solide-liquide par coagulation et floculation. Le support poreux pour drainer l'eau : un tambour avec des fils en coin, des perforations, un tissu en acier inoxydable, un tissu en polyester, etc.	Moins d'espace requis; faible consommation d'énergie; permet d'atteindre un pourcentage élevé en solide; %PS=8-14%.	L'épaississement dépend du conditionnement de la boue (un polymère); attention modérée de l'opérateur requise; nécessite un entretien.	Huang et Kuo (2012); Turovskiy et Mathabi (2006)
Épaississement par flottation à l'air	L'air est introduit dans les boues à une pression supérieure à la pression atmosphérique. Les bulles s'attachent aux solides en suspension et elles remontent à la surface tout en entraînant les particules solides qui sont recueillies par un mécanisme d'écumage.	Fonctionne sans ajout ou avec de faibles doses de produits chimiques; Nécessite moins d'espace qu'un épaississeur par gravité; %PS=4-6%.	Possède une très faible capacité de stockage par rapport à un épaississeur par gravité; coûts d'exploitation supérieurs à ceux d'un épaississeur par gravité; consommation d'énergie relativement élevée.	Gulas et al. (1978)

Tableau C.2 Techniques de densification des boues de traitement (suite)

Méthode	Opération/principe	Avantages	Inconvénients	Références
Déshydratation centrifuge	Semblable à son application dans l'épaississement, la force centrifuge est appliquée aux boues pour accélérer la séparation des solides et du liquide (plus grande que celle utilisée en épaississement).	Fournit une meilleure concentration en matières solides par rapport à celle obtenue par un épaississeur par gravité; moins d'espace requis; %PS=30%.	Nécessite une réparation périodique ce qui entraîne un long temps d'arrêt; consommation d'énergie élevée.	Rakotonimaro et al. (2017)
Filtre presse à bandes	C'est une machine de déshydratation des boues à alimentation continue avec deux courroies mobiles poreuses dotée d'une zone de drainage par gravité et de zones de pression appliquées mécaniquement.	Caractéristiques d'investissement, d'exploitation et de consommation d'énergie relativement faibles; plus facile d'arrêter le système; plus facile à faire la maintenance; %PS=14-25%.	Caractéristiques des boues d'alimentation très sensibles au type de polymère et au dosage; requiert une grande quantité d'eau de lavage.	Chen et al. (2006)
Filtre presse à pression	C'est un procédé de déshydratation discontinu dans lequel la déshydratation est obtenue en forçant l'eau des boues sous haute pression.	Il produit un gâteau plus sec que celui produit par toute autre méthode de déshydratation; faible teneur en solides en suspension dans le filtrat; %PS=35-50%.	Opération en batch; coûts d'investissement et de main-d'œuvre élevés; nécessite un conditionnement chimique inorganique qui produit des solides supplémentaires.	Rakotonimaro et al. (2017)
Lits de séchage et lagunes de séchage	Permet la clarification, la déshydratation et la sédimentation des boues dans des cellules ouvertes à l'air ambiant; déshydratation par évaporation.	Faible coût et faible consommation d'énergie; une consommation de produits chimiques faible ou nulle; %PS=7-8%.	Nécessite un grand espace; la prise en compte des effets climatiques; l'élimination des boues nécessite de la main-d'œuvre.	USEPA (1973)

Tableau C.2 Techniques de densification des boues de traitement (suite)

Méthode	Opération/principe	Avantages	Inconvénients	Références
Filtration sous vide	L'opération se fait dans un tambour rotatif en appliquant un vide sur la boue afin que la phase liquide se déplace à travers un support poreux.	Pourcentage solide important; %PS=10-20%.	Consommation d'une grande quantité d'énergie; utilisation en baisse à cause des améliorations d'autres dispositifs de déshydratation.	Turovskiy (2000); Rakotonimaro et al. (2017)
Déshydratation gel-dégel	Ségrégation et séparation des cristaux de glace dans la structure de la boue par conséquent, la boue est comprimée par le front de glace. Quand la neige fond, le contenu solide des boues reste à l'état comprimé.	Favorise le drainage de l'eau dans les boues; solides dissous et en suspension sont rejetés par le front de glace; %PS=20-60%	Nécessite des coûts élevés; consommation d'une grande quantité d'énergie pour la congélation; sensible à la composition de la boue; nécessite beaucoup d'espace.	Vesilind et al. (1991); Zinck (2005)

Tableau C.3 Valorisation des boues de traitement actif des effluents miniers

Site minier	Type de traitement	Caractéristique de la boue	Application de la boue			Références
			Utilisation/récupération	Principe/ résultats	Limites	
Mine de charbon à Polkemmet, Scotland, RU	Traitement du DMA par de la chaux hydratée.	Ocre granulaire grossier (ferrihydrite et goethite).	Traitement du P des eaux contaminées	Utilisation directe de l'ocre pour l'absorption des P sur les oxydes de Fe ou d'Al; précipitation des phosphates de Ca.	La granulométrie de l'ocre influence la capacité d'enlèvement.	Heal et al. (2004)
3 mines de charbon en Angleterre, RU	Traitement du DMA par la chaux éteinte, chaux vive et soude caustique.	Ocre principalement sous forme de goethite.	Traitement du Zn et du P des eaux contaminées (eaux minières).	Utilisation des dérivés d'ocres comme des agents de coagulation. L'ocre est préparé dans une solution d'acide (HCl et H ₂ SO ₄).	Nécessite une correction du pH avant de jeter l'effluent final.	Sapsford et al. (2015)
Mine de charbon en Corée de Sud	Traitement du DMA par électrolyse.	Boues riches en goethite, hématite et calcite.	Traitement du Zn dans les eaux usées.	Précipitation du Zn sous forme ZnSO ₄ (pH 3-7) et ZnCO ₃ ou Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆ (pH 7-9,6); efficacité élevée de traitement (86%) à pH=7.	Enlèvement limité à pH acide inférieur à 4.	Cui et al. (2013)
Mine Hambeak en Corée de Sud	Traitement d'un DMA par voie électrochimique; génération de 173 tonnes de boues chaque année.	Précipité de fer amorphes; goethite est majoritaire; grande surface spécifique; teneur en Fe est environ 1,42%.	Traitement de l'As (sous forme d'arsénite AsO ₃ ³⁻ et arséniate AsO ₄ ³⁻).	Adsorption complète des arsénite et arséniate par les précipités de Fe; le taux d'adsorption de l'arséniate étant plus rapide.	Problème de stockage des boues riches en Fe et en As.	Ko et al. (2013)
			Immobilisation de l'As dans les sols.	Immobilisation de l'As à la surface sol/boue; diminution de la disponibilité de l'As dans les eaux de pores.	Dépend de type de sol.	Ko et al. (2015)

Tableau C.3 Valorisation des boues de traitement actif des effluents miniers (suite)

Site minier	Type de traitement	Caractéristique de la boue	Application de la boue			Références
			Utilisation/récupération	Principe/ résultats	Limites	
Mine en Kangwon, Corée de Sud	Traitement du DMA par voie électrochimique.	Fe ₂ O ₃ (81,8%) et CaO (9,25%); pH de la pâte 7,9.	Stabilisation de sols contaminés par As, Pb et Cu.	Enlèvement > 93% pour As et > 99% pour Cu et Pb en utilisant 10% de la boue et 10% de déchets d'huîtres (calcinés) avec le sol.	-	Moon et al. (2016)
Mine Deerplay, Angleterre, RU	-	Riche en ocre (majoritairement sous forme de goethite).	Élimination de la couleur des eaux et traitement du Cd, B, Mn, Zn et Ni.	Mélange de l'ocre avec du ciment Portland pour former des pellets d'ocre; traitement par adsorption.	Remobilisation du Cd et Zn lors de l'augmentation du temps de contact.	Abed et al. (2017)
Mine en Corée de Sud	-	Riche en goethite, calcite et corindon	Traitement des éléments de terres rares	Utilisation du polyuréthane imprégné de boues; enlèvement de 99 % U et Th.	Génère des boues toxiques qui nécessitent un traitement par S/S.	Cui et al. (2016)
Mine Doyon-Westwood, Quebec, CA	Traitement du DMA par la chaux.	Contient des hydroxydes de Fe (amorphes) gypse, ettringite et chaux; teneur en eau élevée (100 - 300%).	Utilisation comme barrière à l'oxygène dans une couverture à effet de barrière capillaire pour prévenir la formation du DMA.	Boue mélangée avec des stériles miniers et/ou avec des résidus miniers; réduction de la libération des contaminants (Cu, Cd, Zn et S); mélange boues/résidus avait une bonne barrière à l'O ₂ ; réduire les coûts de restauration.	Pas de limitation de transport d'oxygène pour le mélange boues/stériles; sensibilité aux propriétés géotechniques de la boue.	Demers et al. (2015)
				Un mélange composé de 25% de boues et 75% de silt était efficace comme barrière à l'O ₂ .	Nécessité d'utilisation d'une couche de sable pour éviter la dessiccation de la boue	Demers et al. (2017)

Tableau C.3 Valorisation des boues de traitement actif des effluents miniers (suite)

Site minier	Type de traitement	Caractéristique de la boue	Application de la boue			Références
			Utilisation/récupération	Principe/ résultats	Limites	
Mine Inco Ltd., Sudbury, Ontario.	Traitement du DMA par la chaux.	6,2% de Ni, 16,8% de Fe, 20,3% de Mg et 0,2% de Ca.	Récupération du Ni.	Adsorption sur la silice activée après lixiviation par H ₂ SO ₄ .	Récupération de la silice non sélective en présence du Cu; séparation difficile de Ni/Mg.	El-Ammouri 2000
Mine de charbon en Brésil.	Traitement du DMA par la chaux.	Ocre (goethite) et gypse.	Récupération de l'ocre et transformation en pigment.	Calcination à 1250°C avec addition du ZnO et Cr ₂ O.	Nécessite l'addition d'autres réactifs pour avoir un pigment commercial.	Marcello et al. 2008

Références

- Abed, S.N., Almuktar, S.A, Scholz, M., 2017. Treatment of contaminated greywater using pelletised mine water sludge. *J. Environ. Manage.* 197, 10–23.
- Chen, G., Yue, P.L., Mujumdar, A.S., 2006. Sludge dewatering and drying. *Dry. Technol.* 20, 4–5, 883–916.
- Cui, M., Jang, M., Cannon, F.S, Na, S., Khim, J., Park, J.K., 2013. Removal of dissolved Zn (II) using coalmine drainage sludge: implications for acidic wastewater treatment. *J. Environ. Manage.* 116, 101–112.
- Cui, M., Jang, M., Kang, K., Kim, D., Snyder, S.A., Khim, J., 2016. A novel sequential process for remediating rare-earth wastewater. *Chemosphere*, 144, 2081–2090.
- Demers, I., Bouda, M., Mbonimpa, M., Benzaazoua, M., Bois, D., Gagnon, M., 2015. Valorisation of acid mine drainage treatment sludge as remediation component to control acid generation from mine wastes, part 1: Material characterization and laboratory kinetic testing. *Miner. Eng.* 76, 109–116.
- Demers, I., Mbonimpa, M., Benzaazoua, M., Bouda, M., Awoh, S., Lortie, S., Gagnon, M., 2017. Use of acid mine drainage treatment sludge by combination with a natural soil as an oxygen barrier cover for mine waste reclamation: Laboratory column tests and intermediate scale field tests *Miner. Eng.* 107, 43–52.
- El-Ammouri, T. 2000. Heavy metals removal from rffluents by adsorption on activated silica sols. Thèse de doctorat, Département de génie minier et métallurgique, Université de McGill, Montreal, Qc, Canada, 173 p.
- Genty, T., Neculita, C.M., Bussière, B., Zagury, G.J., 2012. Environmental behaviour of sulphate-reducing passive bioreactor mixture. In: *Proc. of the 9th International Conference on Acid Rock Drainage*, Ottawa, ON, Canada, May 20–26.
- Gulas, V., Benefield, L., Randall, C., 1978. Factors Affecting the design of dissolved air flotation systems. *J. Water Pollut. Control Fed.* 50, 1835.
- Heal, K.V., Smith, K.A., Younger, P.L., McHaffie, H., Batty, L.C., 2004. Removing phosphorus from sewage effluent and agricultural runoff using recovered ochre. In:

- Valsami-Jones E (ed) Phosphorus in environmental technologies: principles and applications, chapter 14, London, 321–334 p.
- Huang, A. N., Kuo, H. P., 2012. A study of the three-dimensional particle size segregation structure in a rotating drum. *AIChE J.* 58, 1076–1083.
- Ko, M.S., Kim, J.Y., Lee, J.S., Ko, J.I., Kim, K.W., 2013. Arsenic immobilization in water and soil using acid mine drainage sludge. *Appl. Geochem.* 35, 1–6.
- Ko, M.S., Kim, J.Y., Park, H.S., Kim, K.W., 2015. Field assessment of arsenic immobilization in soil amended with iron rich acid mine drainage sludge. *J. Clean. Prod.* 108, 1073–1080.
- Macías, F., Caraballo, M.A., Nieto, J.M., 2012. Environmental assessment and management of metal-rich wastes generated in acid mine drainage passive remediation systems. *J. Hazard. Mater.* 229–230, 107–114.
- Macías, F., Pérez-López R., Caraballo, M.A., Canovas, R.C., Nieto, J.M., 2017. Management strategies and valorization for waste sludge from active treatment of extremely metal-polluted acid mine drainage: A contribution for sustainable mining. *J. Clean. Prod.* 141, 1057–1066.
- Marcello, R.R., Galato, S., Peterson, M., Riella, H.G., Bernardin, A.M., 2018. Inorganic pigments made from the recycling of coal mine drainage treatment sludge. *J. Environ. Manage.* 88 (4), 1280–1284.
- McDonald, D.M, Webb, J., Taylor J., 2006. Chemical stability of acid rock drainage treatment sludge and implications for sludge management. *Environ. Sci. Technol.* 40(6), 1984–2074.
- Moon, D.H., Cheong, K.H., Koutsospyros, A., Chang, Y.Y., Hyun, S., Ok, Y.S., Park, J.H., 2016. Assessment of waste oyster shells and coal mine drainage sludge for the stabilization of As-, Pb-, and Cu contaminated soil. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 2362–2370.
- Neculita, C.M., Zagury, G.J., Bussière B., 2008. Effectiveness of sulfate-reducing passive bioreactors for treating highly contaminated acid mine drainage: II. Metal removal mechanisms and potential mobility. *App. Geochem.* 23(12), 3545–3560.

- Rakotonimaro, T.V., Neculita, C.M., Bussière, B., Benzaazoua, M., Zagury, G.J, 2017. Recovery and reuse of sludge from active and passive treatment of mine drainage-impacted waters: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24(1), 73–91.
- Turovskiy, I.S. 2000. Dewatering of wastewater sludge. In: *Proc. of 75th Annual Florida Water Resources Conference*, Tampa, FL.
- Turovskiy, I.S., Mathai, P. K., 2006. *Wastewater sludge processing*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 353 p.
- Sapsford, D., Santonastaso, M., Thorn, P., Kershaw, S., 2015. Conversion of coal mine drainage ochre to water treatment reagent: Production, characterisation and application for P and Zn removal. *J. Environ. Manage.* 160, 7–15.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1973. Dewatering of mine drainage sludge. EPA R-2-73-169. Office of research and monitoring, WV, USA, 162 p.
- Vesilind, P.A., Wallinmaa, S., Martel, C.J., 1991. Freeze–thaw sludge conditioning and double layer compression. *Revue canadienne de génie civil* 18(6), 1078–1083.
- Walker, P., Kelley, T., 2005. Comparison of a static gravity screen-roll press combination separator to a PAM-assisted gravity belt thickener system for swine waste slurry solids separation. *Bioresour. Technol.* 96(5), 571–576.
- Zinck, J., 2005. Review of disposal, reprocessing and reuse options for acidic drainage treatment sludge. MEND Report 3.42.3, 68p. <http://mend-nedem.org/wp-content/uploads/2013/01/3.42.3.pdf> (dernier accès 20.09.19).

ANNEXE D MATÉRIEL SUPPLÉMENTAIRE PUBLIÉ AVEC
L'ARTICLE #1

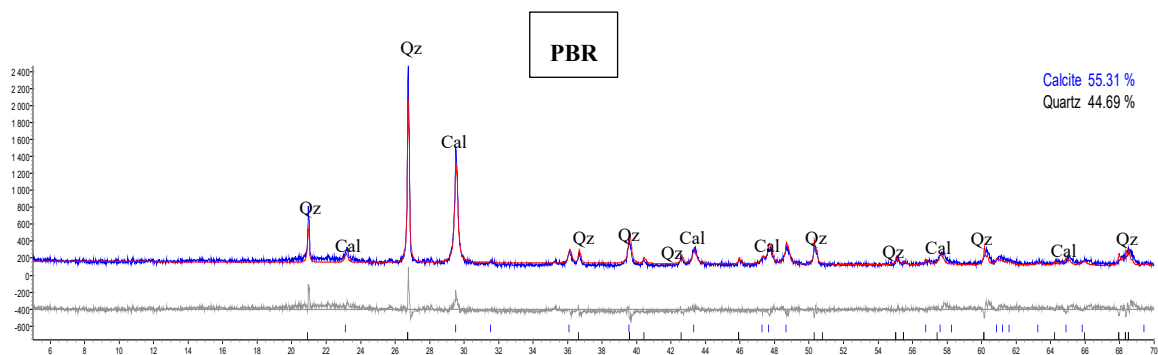


Figure D1 Results of X-ray diffraction analysis of the collected solids PBR

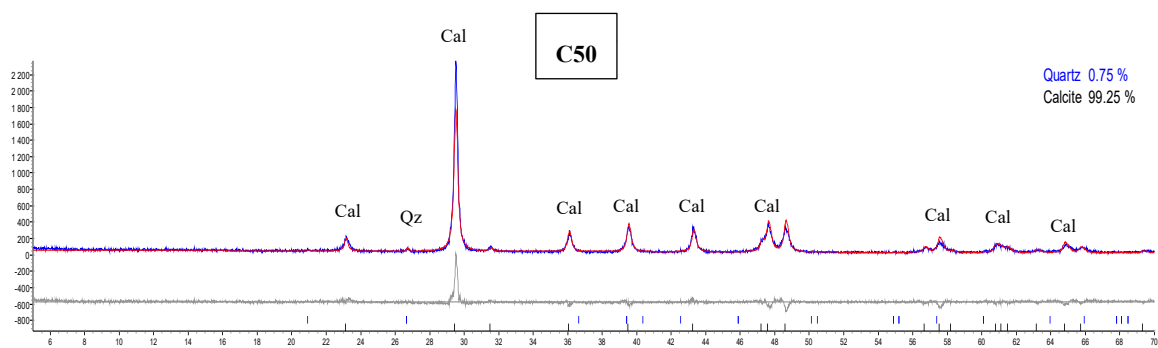


Figure D2 Results of X-ray diffraction analysis of the collected solids C50

**ANNEXE E MATÉRIEL SUPPLÉMENTAIRE PUBLIÉ AVEC
L'ARTICLE #2**



Figure E1 Kinetic test in weathering cells

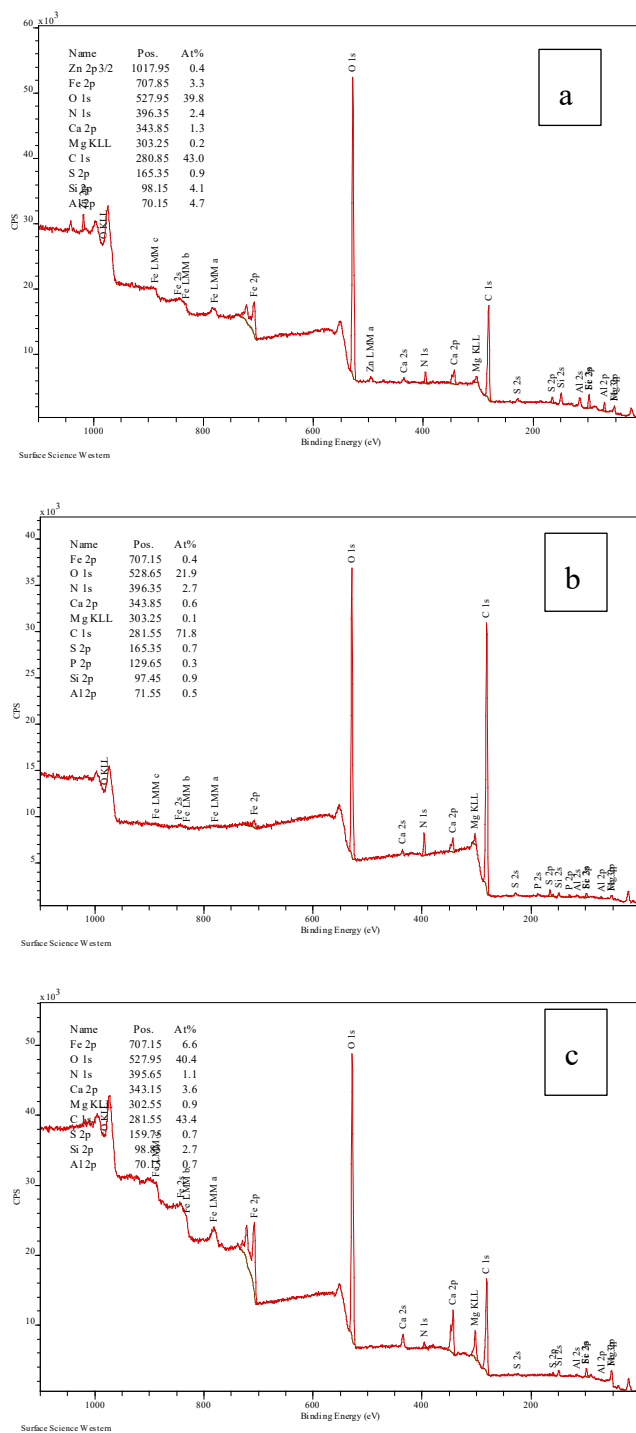


Figure E2 Wide survey XPS spectra of a) WA50, b) PBR and c) C50 residues

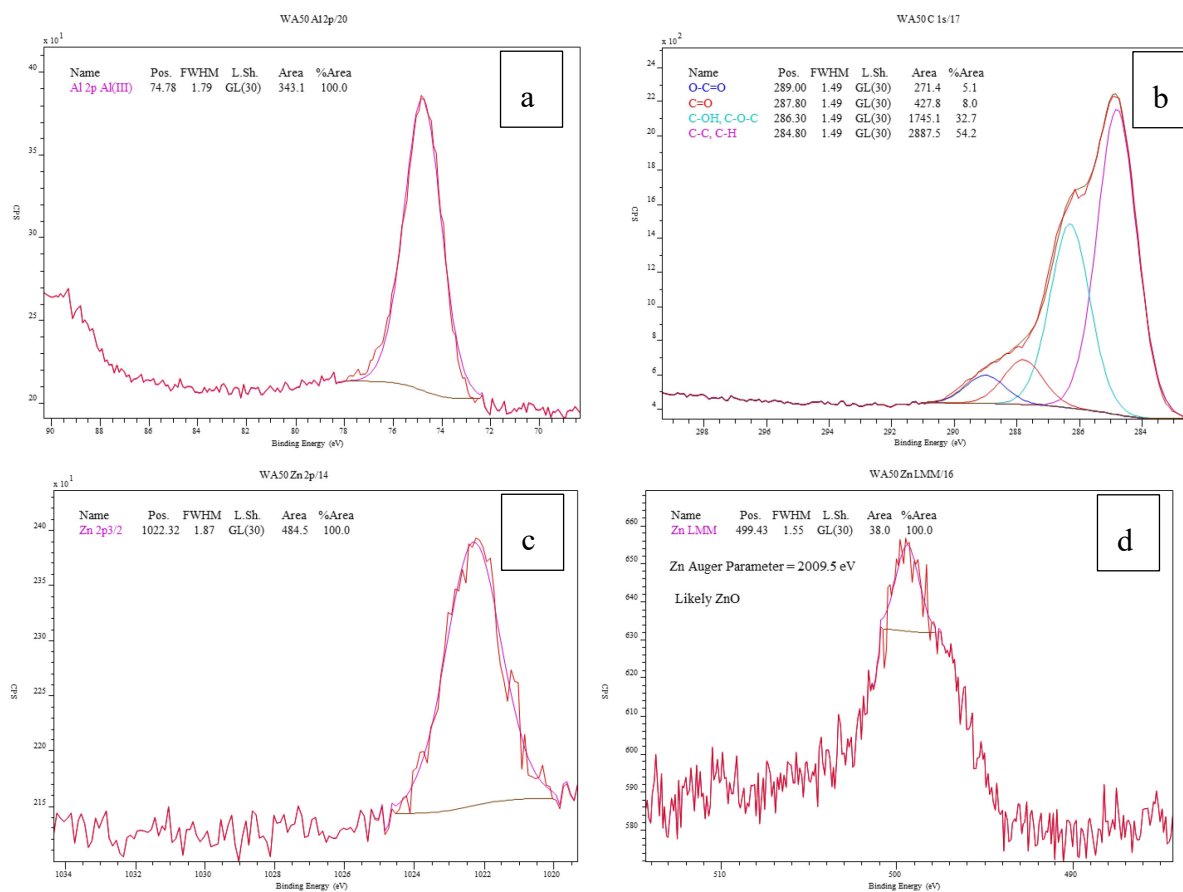
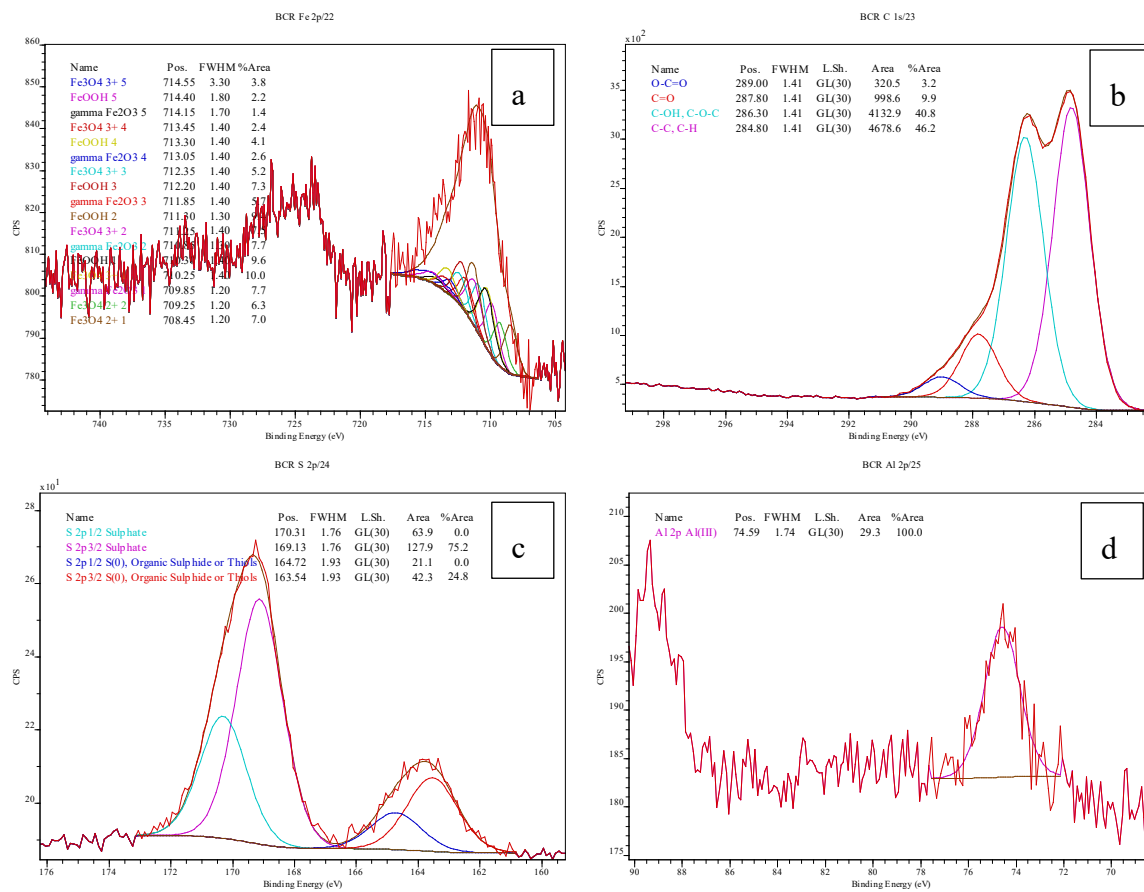


Figure E3 High-resolution XPS spectra of a) Al, b) C, c) and d) Zn for WA50 residues



Surface Science Western

Figure E1 High-resolution XPS spectra of a) Fe, b) C, c) S and d) Al for PBR residues

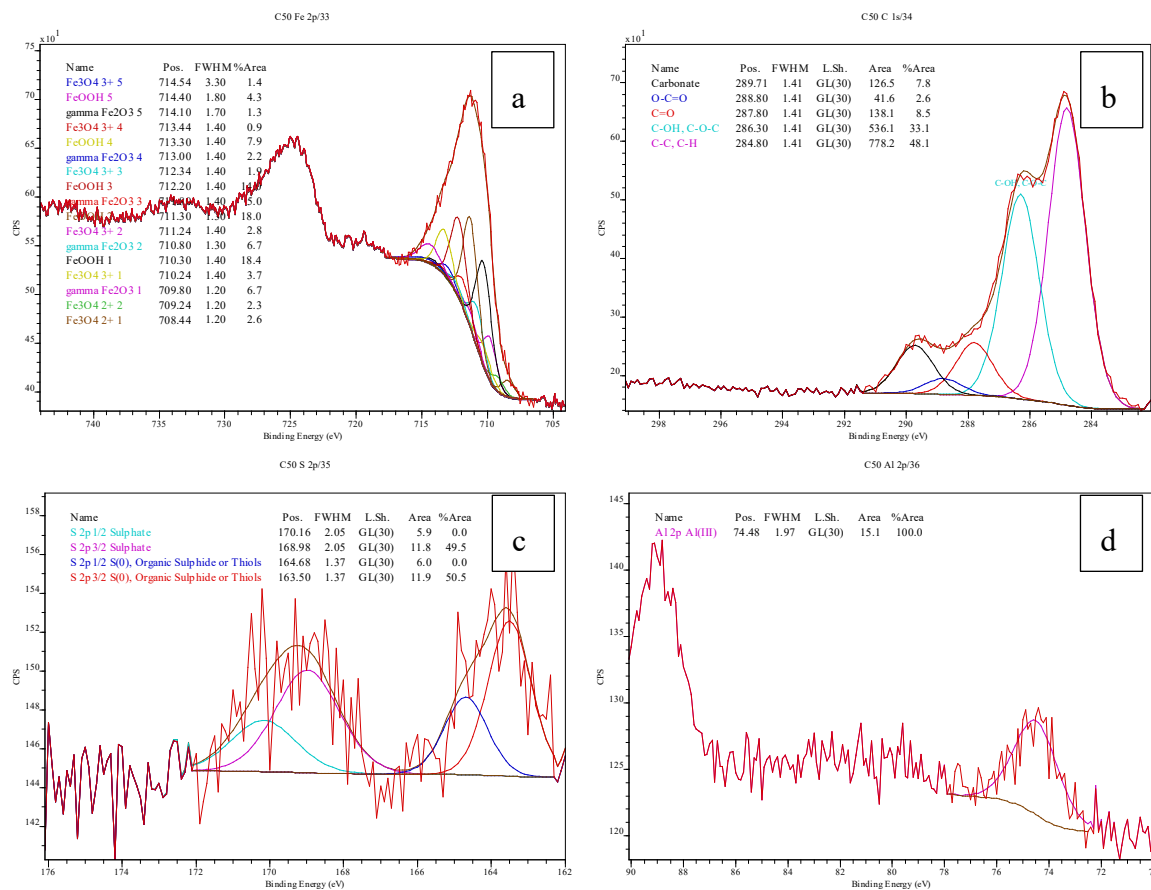


Figure E5 High-resolution XPS spectra of a) Fe, b) C, c) S and d) Al for C50 residues

Table E1 Generic criterion A for soils (Beaulieu, 2019)

Parameters	Soil criterion A* (mg/kg)
As	5
Ba	240
Cd	0.9
Co	30
Cr	100
Cu	65
Mn	1000
Mo	8
Ni	50
Pb	40
S	400
Zn	150

* These criteria vary according to the geological province. For this study, the substantive criteria for the “Superior Province” were used.

Table E2 Metals concentrations according to the SWQC for different water hardness

Water hardness (mg/L CaCO ₃)	SWQC *		
	400 ¹	50	10 ²
Al	0.087	0.087	0.087
As	0.021	0.021	0.021
Ba	1.911	0.6	0.038
B	0.2	0.2	0.2
Cd	0.0087	0.001	0.0002
Co	0.1	0.1	0.1
Cr	0.016	0.016	0.016
Cu	0.03	0.007	0.003
Fe	1.3	1.3	1.3
Li	0.44	0.44	0.44
Mn	6.52	1.05	0.26
Ni	0.169	0.029	0.007
Zn	0.388	0.067	0.017

* The surface water quality criteria
¹ Maximal surface water hardness according to the Quality criteria for surface water in Quebec
² Minimal surface water hardness according to the Quality criteria for surface water in Quebec

Table E3 Requirements at the point of discharge (D019) of the final effluent (MDDEP, 2012)

Parameters	Monthly average concentration (mg/L)
As	0.2
Cu	0.3
Fe	3
Ni	0.5
Pb	0.2
Zn	0.5
CN ⁻	1
Suspended matter	15

Table E4 Annex II (T1-AII) of the D019 (MDDEP, 2012)

Parameters	Maximum concentration (mg/L)
As	5.0
Ba	100
B	500
Cd	0.5
Cr	5.0
F	150
Hg	0.1
Nitrates+ Nitrites	1000
Nitrites	100
Pb	5.0
Se	1.0
U	2.0

Table E5 Chemical content of residues WA50, PBR and C50 (g/kg)

Residues	Layer (cm)	N=2	Metals (g/kg)											Elements (%)		
			Al (0.06)	As (0.005)	Ba (0.005)	Ca (0.06)	Cd (0.005)	Cr (0.005)	Cu (0.01)	Fe (0.01)	Mn (0.005)	Ni (0.005)	Zn (0.055)	TS (0.009)	TC (0.05)	IC (0.05)
WA50	0-10	μ	25.7	<DL	0.6	44.5	<DL	0.06	0.5	44.9	1.1	<DL	1.05	0.9	24.4	0.1
		σ	3.6	-	0.06	6.2	-	0.001	0.04	7.2	0.14	-	0.5	0.1	1.8	0.01
		C _v (%)	14.2	-	10.7	14.0	-	2.0	8.4	16.0	12.8	-	46.2	11.5	7.4	10.0
	30-40	μ	20.9	<DL	0.5	54.4	<DL	0.05	0.03	37.5	1.2	<DL	0.43	1.2	27.9	0.4
		σ	1.3	-	0.02	6.2	-	0.003	0.002	2.3	0.06	-	0.17	0.2	3.0	0.06
		C _v (%)	6.3	-	3.6	11.5	-	7.0	5.5	6.2	4.8	-	38.5	17.5	10.9	15.0
	50-60	μ	23.2	<DL	0.6	70.9	<DL	0.06	0.06	36.0	1.4	<DL	0.45	0.9	22.6	0.3
		σ	3.1	-	0.05	18.4	-	0.0006	0.007	1.2	0.1	-	0.09	0.01	0.8	0.02
		C _v (%)	13.4	-	8.9	26.0	-	1.1	13.1	3.4	8.0	-	21.1	1.9	3.6	6.6
PBR	0-10	μ	4.8	<DL	0.07	128.6	<DL	0.005	<DL	18.2	0.16	<DL	0.08	1.4	21.0	1.7
		σ	0.07	-	0.002	13.6	-	0.0004	-	1.7	0.03	-	0.02	0.04	2.2	0.2
		C _v (%)	1.5	-	2.6	10.5	-	7.8	-	9.1	17.3	-	29.3	3.3	10.4	11.7
	30-40	μ	5.0	<DL	0.08	114.2	<DL	0.008	<DL	17.7	0.15	<DL	0.07	0.8	22.0	0.9
		σ	1.0	-	0.01	18.0	-	0.003	-	1.0	0.01	-	0.02	0.05	2.0	0.1
		C _v (%)	20.0	-	14.4	15.8	-	36.0	-	6.0	6.8	-	25.1	7.2	9.0	11.1
	50-60	μ	4.2	<DL	0.07	127.0	<DL	0.006	<DL	14.9	0.13	<DL	0.065	0.7	23.7	0.9
		σ	1.2	-	0.02	5.4	-	0.001	-	1.0	0.026	-	0.004	0.2	3.4	0.1
		C _v (%)	28.9	-	30.1	4.3	-	19.6	-	6.9	19.4	-	6.5	36.8	14.3	11.1
C50	0-10	μ	0.7	<DL	0.04	358.2	<DL	<DL	<DL	2.8	0.041	<DL	<DL	0.06	14.8	10.8
		σ	0.12	-	0.001	4.7	-	-	-	0.7	0.003	-	-	0.01	0.9	1.1
		C _v (%)	17.7	-	4.2	1.3	-	-	-	26.2	7.7	-	-	21.8	6.4	10.1
	30-40	μ	0.6	<DL	0.026	352.6	<DL	<DL	<DL	2.2	0.042	<DL	<DL	0.07	14.7	10.8
		σ	0.03	-	0.002	2.9	-	-	-	0.4	0.002	-	-	0.005	0.8	0.9
		C _v (%)	5.0	-	9.0	0.9	-	-	-	19.5	0.6	-	-	0.7	5.5	8.3
	50-60	μ	0.7	<DL	0.028	360.8	<DL	<DL	<DL	2.5	0.044	<DL	<DL	0.05	14.3	10.9
		σ	0.15	-	0.0001	15.3	-	-	-	0.6	0.002	-	-	0.005	1.4	1.6
		C _v (%)	22	-	0.4	4.3	-	-	-	26.0	0.6	-	-	9.4	10.1	14.7

μ : average
 σ : standard deviation
C_v (%): coefficient of variation = $\frac{\sigma}{\mu} \times 100$
DL: detection limit
N: number of replicates

Table E6 Concentrations of metals in the leachates after TCLP tests (mg/L)

Residues	Layer (cm)	N=2	Elements (mg/L, excepting for pH)											
			pH	Al (0.01)	As (0.06)	Ba (0.001)	Ca (0.03)	Cd (0.003)	Cr (0.003)	Cu (0.003)	Fe (0.006)	Mn (0.002)	Ni (0.004)	Zn (0.005)
WA50	0-10	μ	6.9	0.026	<DL	0.181	711.0	<DL	0.004	0.024	0.093	6.780	1.515	19.4
		σ	0.1	0.008	-	0.006	50.0	-	0.001	0.011	0.047	0.185	0.065	3.4
		Cv (%)	1.4	29.4	-	3.0	7.0	-	25.0	45.8	50.2	2.7	4.2	17.2
	30-40	μ	7.4	0.025	<DL	0.389	729.5	<DL	0.005	0.006	0.045	5.480	0.068	0.260
		σ	0.2	0.013	-	0.026	44.5	-	0.001	0.001	0.002	0.045	0.005	0.052
		CV (%)	2.7	52.0	-	6.5	6.1	-	20.0	16.6	3.4	0.8	7.3	20.0
	50-60	μ	7.6	0.021	<DL	0.346	845.5	<DL	0.013	0.008	0.112	8.860	0.057	0.730
		σ	0.1	0.006	-	0.027	51.5	-	0.007	0.001	0.044	0.545	0.005	0.130
		Cv (%)	1.3	28.6	-	7.8	6.1	-	53.48	12.5	39.3	6.1	8.8	17.8
PBR	0-10	μ	7.5	0.019	<DL	0.111	567.0	<DL	<DL	0.006	0.059	1.570	0.029	0.096
		σ	0.1	0.004	-	0.011	79.0	-	-	0.001	0.007	0.060	0.007	0.053
		Cv (%)	1.3	21.0	-	9.9	13.9	-	-	16.6	11.9	3.8	24.1	55.2
	30-40	μ	7.8	0.026	<DL	0.275	591.0	<DL	<DL	0.008	0.335	0.914	0.021	0.122
		σ	0.1	0.004	-	0.031	71.0	-	-	0.004	0.144	0.031	0.006	0.063
		Cv (%)	1.2	15.3	-	11.3	12.0	-	-	50.0	42.9	3.4	28.5	51.6
	50-60	μ	7.5	0.021	<DL	0.290	689.5	<DL	<DL	0.009	0.136	1.230	0.035	0.149
		σ	0.1	0.006	-	0.030	48.5	-	-	0.001	0.087	0.040	0.005	0.061
		Cv (%)	1.3	28.5	-	10.3	7.0	-	-	11.1	63.9	3.2	14.3	40.9
C50	0-10	μ	6.9	0.018	<DL	0.178	2105.0	<DL	<DL	0.011	0.084	0.383	0.022	0.244
		σ	0.1	0.007	-	0.009	25.0	-	-	0.007	0.007	0.014	0.004	0.047
		Cv (%)	1.4	38.9	-	5.0	1.2	-	-	63.63	8.3	3.6	18.2	19.2
	30-40	μ	6.9	0.019	<DL	0.229	2100.0	<DL	<DL	0.005	0.084	0.325	0.006	0.132
		σ	0.1	0.009	-	0.042	45.0	-	-	0.001	0.004	0.009	0.002	0.103
		Cv (%)	1.4	47.3	-	18.3	2.1	-	-	20.0	4.7	2.7	33.3	78.0
	50-60	μ	6.9	0.018	<DL	0.241	2085.0	<DL	<DL	0.008	0.089	0.494	0.005	0.147
		σ	0.1	0.008	-	0.009	5.0	-	-	0.001	0.001	0.04	0.002	0.082
		Cv (%)	1.4	44.4	-	3.7	0.2	-	-	12.5	1.1	8.8	27.2	55.7
SWQC (at 50 mg/L CaCO ₃ of water hardness)			-	0.087	0.021	0.6	-	0.001	0.016	0.007	1.3	1.05	0.029	0.067
μ : average σ : standard deviation Cv (%): coefficient of variation = $\frac{\sigma}{\mu} \times 100$ DL: detection limit N: number of replicates														

Table E7 Evolution of physicochemical parameters from leachates of WA50 in weathering cells rinsed with LS2

Day	pH	Eh	Conductivity	Acidity	Alkalinity	Al	Ba	Ca	Cu	Fe	Mn	Ni	Sulfates	Zn
unit	-	mV	mS/cm	mg/L CaCO ₃		mg/L								
1	7.59	353	2.68	7.8	138.1	0.013	0.05	737	0.009	0.069	3.81	0.136	1817	0.495
3	7.72	535	3.28	6.8	95	0.017	0.041	653	0.005	0.081	4.17	0.169	1659	0.783
7	7.48	408	2.71	6	70	0.052	0.122	775	0.021	0.167	4.46	0.123	1422	0.473
10	7.55	483	2.83	5.7	52.8	0.028	0.056	707	0.011	0.118	4.54	0.112	1580	0.492
14	7.23	445	2.99	18	55	0.021	0.059	738	0.014	0.143	5.07	0.098	1798	0.725
17	7.38	417	2.87	8.4	60	0.01	0.053	704	0.011	0.014	4.9	0.086	1797	0.756
21	7.12	427	2.67	15.6	46	0.033	0.049	626	0.013	0.037	4.39	0.082	1580	0.859
24	7.5	457	2.85	12	40	0.032	0.049	645	0.015	0.038	4.3	0.079	1501	0.917
28	7.37	424	2.66	10.8	45	0.012	0.045	637	0.01	0.03	3.54	0.072	1422	1.02
31	7.36	371	2.63	7.8	55	0.017	0.041	614	0.008	0.025	2.96	0.074	1264	0.985
35	7.59	421	2.75	3.8	46	0.023	0.042	625	0.016	0.057	2.13	0.069	1580	1.08
38	7.68	453	2.7	9.2	41	0.025	0.042	641	0.014	0.035	1.88	0.072	1264	0.988
42	7.53	423	2.88	14.8	62.5	0.023	0.04	630	0.018	0.036	1.18	0.069	1659	0.987
45	7.53	424	2.63	4.6	40.5	0.012	0.036	605	0.015	0.126	0.868	0.068	1541	0.846
49	7.5	480	2.69	7.1	38.5	0.024	0.041	630	0.017	0.039	0.597	0.061	1817	0.811
52	7.55	419	2.55	6.9	37.5	0.021	0.076	613	0.018	0.033	0.398	0.062	1343	0.782
56	7.56	427	2.55	7.2	45	0.021	0.035	605	0.015	0.028	0.075	0.055	1185	0.637
59	7.69	417	2.47	8.86	46.1	0.03	0.033	603	0.014	0.043	0.031	0.051	1400	0.624
63	7.53	402	2.28	7	24.4	0.02	0.033	588	0.015	0.03	0.02	0.047	1400	0.621
66	7.64	434	2.28	6.6	33	0.028	0.03	562	0.013	0.028	0.017	0.045	1600	0.515
70	7.63	440	2.39	5.8	40	0.023	0.032	560	0.003	0.03	0.015	0.043	1400	0.55
73	7.76	443	2.49	6	50	0.019	0.036	520	0.003	0.04	0.017	0.041	1300	0.49
77	7.74	420	2.58	6.5	58.7	0.02	0.03	569	0.015	0.063	0.014	0.037	1500	0.429
80	7.69	416	2.35	3.8	51.6	0.023	0.03	549	0.015	0.028	0.014	0.035	1500	0.388
84	7.69	384	2.48	17.3	51.2	0.025	0.031	559	0.015	0.03	0.012	0.033	1500	0.381
87	7.72	540	2.43	5.31	57.3	0.028	0.028	537	0.014	0.029	0.01	0.033	1100	0.344
91	7.6	523	2.44	7.2	72	0.023	0.029	520	0.013	0.027	0.011	0.034	1350	0.326
94	7.87	640	2.17	4.9	62.5	0.028	0.028	521	0.013	0.035	0.012	0.029	1225	0.322

Table E7 Evolution of physicochemical parameters from leachates of WA50 in weathering cells rinsed with LS2 (suite)

Day	pH	Eh	Conductivity	Acidity	Alkalinity	Al	Ba	Ca	Cu	Fe	Mn	Ni	Sulfates	Zn
unit	-	mV	mS/cm	mg/L CaCO₃		mg/L								
98	7.9	460	2.34	7.6	70	0.032	0.028	510	0.013	0.03	0.009	0.027	1250	0.307
101	7.82	421	2.15	5.2	64.8	0.029	0.029	506	0.012	0.028	0.01	0.027	1150	0.296
105	7.83	504	2.17	5	598	0.01	0.032	519	0.01	0.032	0.007	0.025	1300	0.293
108	7.91	513	2.18	4.67	73.0	0.014	0.03	510	0.01	0.032	0.009	0.023	1050	0.296
112	7.94	542	1.951	4.2	60	0.029	0.032	511	0.014	0.054	0.012	0.026	1150	0.259
115	7.98	387	1.885	3.8	54	0.022	0.03	509	0.012	0.043	0.006	0.024	1130	0.228
119	7.89	336	1.831	4.1	53.2	0.019	0.031	467	0.014	0.034	0.006	0.022	1100	0.241
122	7.94	403	1.621	4.6	59.0	0.074	0.032	404	0.013	0.111	0.006	0.02	980	0.200
126	8.09	372	1.622	3.8	56.3	0.05	0.031	358	0.003	0.035	0.002	0.016	950	0.174
129	8.00	396	1.513	5.6	60.6	0.02	0.033	383	0.014	0.047	0.005	0.016	980	0.224
133	8.01	424	1.436	4.8	70	0.027	0.033	336	0.012	0.058	0.003	0.014	750	0.462
136	8.08	596	1.387	9.6	68.4	0.016	0.033	326	0.016	0.048	0.005	0.011	660	0.164
140	8.11	424	1.371	10.8	61	0.019	0.037	337	0.013	0.024	0.005	0.012	640	0.155
143	8.15	440	1.188	1.8	74	0.017	0.035	283	0.015	0.029	0.005	0.013	540	0.158
147	8.02	454	1.324	3	76	0.021	0.042	333	0.014	0.026	0.008	0.014	580	0.165
150	8.08	393	1.295	3	70	0.017	0.039	290	0.007	0.026	0.006	0.012	510	0.174
154	8.11	410	1.232	4	72	0.011	0.035	277	0.012	0.029	0.01	0.009	470	0.165
157	8.09	513	1.147	3.2	74.4	0.07	0.037	272	0.016	0.169	0.009	0.011	470	0.133
160	8.06	438	1.078	5.4	69	0.027	0.04	255	0.014	0.019	0.004	0.011	410	0.134

Table E8 Evolution of physicochemical parameters from leachates of PBR in weathering cells rinsed with LS2

Day	pH	Eh	Conductivity	Acidity	Alkalinity	Al	Ba	Ca	Cu	Fe	Mn	Ni	Sulfates	Zn
unit	-	mV	mS/cm	mg/L CaCO ₃		mg/L								
1	7.62	355	3.67	11	85	0.013	0.196	703	0.005	0.163	2.12	0.006	2528	0.247
3	7.21	532	4.85	10.5	67.6	0.017	0.183	508	0.008	0.075	1.48	0.006	3792	0.19
7	6.78	496	2.75	7	55	0.026	0.122	715	0.012	0.087	1.37	0.012	1738	0.344
10	7.06	484	2.51	6.8	51	0.031	0.102	571	0.004	0.114	0.808	0.015	1580	0.245
14	6.88	454	3.18	15.3	56.6	0.018	0.087	530	0.005	0.056	0.562	0.01	1896	0.298
17	7.32	448	2.91	8	45	0.01	0.077	543	0.005	0.078	0.339	0.008	1852	0.23
21	6.97	411	2.42	12.4	26	0.027	0.066	503	0.005	0.06	0.139	0.007	1422	0.178
24	7.43	449	1.85	14.4	26	0.031	0.059	496	0.004	0.044	0.074	0.007	790	0.206
28	7.33	408	1.86	7.2	30	0.01	0.051	474	0.003	0.029	0.055	0.006	790	0.106
31	7.51	445	1.495	9.6	52	0.011	0.042	482	0.003	0.02	0.029	0.006	316	0.036
35	7.52	428	1.898	6.4	42	0.019	0.051	434	0.003	0.032	0.056	0.006	869	0.028
38	7.69	440	1.55	13	58	0.015	0.04	424	0.003	0.027	0.038	0.006	553	0.015
42	7.62	425	1.919	16	54	0.016	0.051	371	0.003	0.034	0.074	0.006	1027	0.035
45	7.78	425	1.546	8	36.4	0.011	0.042	320	0.003	0.029	0.045	0.006	553	0.042
49	7.46	490	1.72	8	45	0.025	0.067	311	0.003	0.032	0.07	0.008	948	0.204
52	7.76	421	1.202	4.8	65	0.02	0.044	257	0.003	0.043	0.019	0.007	316	0.14
56	7.7	403	1.216	6.4	38	0.01	0.051	272	0.003	0.044	0.021	0.007	561	0.162
59	7.8	399	1.208	8	71.3	0.01	0.048	267	0.003	0.034	0.017	0.006	625	0.198
63	7.74	380	0.961	6.8	38.3	0.01	0.044	236	0.003	0.046	0.008	0.007	475	0.129
66	7.9	422	1.136	4.9	52	0.01	0.055	246	0.003	0.044	0.018	0.007	569	0.15
70	7.79	426	1.56	7.1	60	0.025	0.089	164	0.003	0.006	0.035	0.004	664	0.16
73	7.92	437	1.355	6.5	65	0.022	0.063	160	0.003	0.006	0.014	0.004	600	0.18
77	7.89	480	1.534	10	70	0.022	0.075	148	0.003	0.067	0.025	0.009	800	0.177
80	7.88	424	1.31	12	74.1	0.027	0.058	174	0.003	0.052	0.015	0.008	740	0.096
84	7.86	377	1.126	18.4	80.8	0.034	0.047	162	0.003	0.071	0.006	0.009	600	0.192
87	7.93	504	0.845	4.8	80	0.028	0.043	220	0.003	0.123	0.002	0.008	410	0.111
91	7.74	504	0.905	4.6	90	0.04	0.056	231	0.003	0.086	0.003	0.008	420	0.089
94	8.03	610	1.24	4.2	100.2	0.037	0.073	219	0.003	0.056	0.009	0.009	580	0.075

Table E8 Evolution of physicochemical parameters from leachates of PBR in weathering cells rinsed with LS2 (suite)

Day	pH	Eh	Conductivity	Acidity	Alkalinity	Al	Ba	Ca	Cu	Fe	Mn	Ni	Sulfates	Zn
unit	-	mV	mS/cm	mg/L CaCO ₃		mg/L								
98	8.1	465	1.237	8.8	126	0.063	0.071	212	0.003	0.089	0.005	0.009	560	0.068
101	8.08	418	1.223	4.4	107.6	0.049	0.073	214	0.003	0.055	0.003	0.009	590	0.082
105	8.05	457	0.968	3.5	105	0.048	0.062	162	0.003	0.057	0.002	0.006	460	0.09
108	8.15	478	0.834	1.4	90	0.068	0.054	172	0.003	0.092	0.002	0.005	430	0.099
112	7.9	603	1.761	6.8	100	0.077	0.081	374	0.007	0.233	0.065	0.015	990	0.247
115	8.08	374	1.12	2.8	42	0.072	0.086	329	0.003	0.106	0.009	0.009	760	0.165
119	7.94	333	1.188	4.5	80	0.05	0.07	218	0.003	0.006	0.008	0.004	610	0.101
122	8.07	388	0.94	1.5	90.9	0.04	0.06	188	0.003	0.006	0.006	0.004	550	0.085
126	8.06	374	0.975	3.8	85	0.03	0.058	126	0.003	0.105	0.004	0.007	430	0.292
129	8.11	388	0.791	2.4	88.4	0.023	0.048	115	0.003	0.084	0.002	0.004	390	0.135
133	8.03	474	0.887	3.8	90	0.094	0.055	125	0.008	0.239	0.032	0.01	430	0.081
136	8.03	519	0.912	2.6	94.8	0.053	0.052	134	0.014	0.197	0.016	0.006	470	0.065
140	8.14	404	0.74	6.6	100	0.057	0.05	121	0.007	0.134	0.005	0.006	320	0.064
143	8.05	434	0.72	4.5	118	0.051	0.051	127	0.007	0.15	0.025	0.006	310	0.072
147	8.1	459	0.721	3.8	97	0.053	0.057	131	0.009	0.176	0.032	0.007	300	0.105
150	8.03	380	0.733	2	85	0.053	0.058	147	0.003	0.302	0.041	0.007	310	0.107
154	7.92	440	0.712	3.2	92	0.07	0.063	125	0.011	0.597	0.281	0.008	350	0.127
157	8.03	496	0.783	2.2	122.4	0.08	0.066	141	0.015	0.694	0.153	0.009	400	0.162
160	7.87	482	0.734	2.8	99	0.107	0.078	125	0.016	0.812	0.633	0.013	320	0.162

Table E9 Evolution of physicochemical parameters from leachates of C50 in weathering cells rinsed with LS2

Day	pH	Eh	Conductivity	Acidity	Alkalinity	Al	Ba	Ca	Cu	Fe	Mn	Ni	Sulfates	Zn
unit	-	mV	mS/cm	mg/L CaCO ₃		mg/L								
1	7.9	370	0.477	5.98	103.5	0.015	0.087	136	0.004	0.02	0.132	0.004	356	0.09
3	7.89	523	0.372	5.8	95	0.012	0.064	169	0.005	0.02	0.159	0.004	190	0.088
7	7.8	425	0.459	5.6	87	0.036	0.07	173	0	0.019	0.129	0.004	166	0.109
10	7.72	481	0.365	4.7	92.7	0.024	0.087	122	0.003	0.027	0.08	0.004	55	0.374
14	8.09	404	0.22	2.2	77.5	0.01	0.07	86.1	0.003	0.038	0.055	0.004	44	0.038
17	7.99	389	0.23	4.8	82.5	0.01	0.062	73.7	0.003	0.044	0.042	0.004	47	0.005
21	7.71	413	0.44	7.2	92.3	0.027	0.068	91.2	0.003	0.018	0.05	0.004	103	0.037
24	8.01	410	0.459	3.2	91	0.023	0.066	94.4	0.003	0.011	0.052	0.004	134	0.027
28	7.94	393	0.449	3.8	83.5	0.012	0.06	93.8	0.003	0.012	0.046	0.004	103	0.057
31	7.92	367	0.445	3.8	105.3	0.014	0.056	90.4	0.003	0.085	0.045	0.004	95	0.051
35	8.01	402	0.488	3.4	75.5	0.023	0.068	84.8	0.003	0.017	0.037	0.004	32	0.047
38	8	422	0.421	3.8	71.6	0.021	0.073	77.3	0.003	0.019	0.032	0.004	47	0.028
42	7.92	432	0.433	4.9	78	0.01	0.075	77.9	0.003	0.044	0.032	0.004	48	0.034
45	7.96	398	0.458	4	76	0.01	0.083	83	0.003	0.021	0.035	0.004	42	0.069
49	7.9	393	0.508	2.9	83.6	0.02	0.097	97.7	0.003	0.011	0.042	0.004	49	0.026
52	7.92	380	0.471	3.6	78.6	0.019	0.091	90.2	0.003	0.023	0.036	0.004	38	0.034
56	7.95	388	0.475	5.8	85.5	0.01	0.086	88.2	0.003	0.019	0.033	0.004	33	0.054
59	7.91	381	0.394	4.5	56.6	0.01	0.067	74.4	0.003	0.023	0.024	0.004	53	0.049
63	7.94	383	0.358	7	58.14	0.012	0.072	80.1	0.003	0.06	0.026	0.004	56	0.059
66	7.89	400	0.392	2.5	45	0.01	0.064	74	0.003	0.044	0.023	0.004	67	0.049
70	7.95	383	0.429	4.6	57.8	0.019	0.065	80	0.003	0.06	0.027	0.004	54	0.05
73	7.9	425	0.382	4	60	0.025	0.059	80	0.003	0.065	0.025	0.004	59	0.06
77	7.97	384	0.391	3.9	62.8	0.021	0.058	74	0.003	0.07	0.026	0.004	65	0.063
80	7.88	402	0.408	2.8	58.2	0.026	0.064	86	0.003	0.083	0.03	0.006	110	0.055
84	7.86	369	0.475	3.53	62	0.026	0.066	91	0.003	0.067	0.032	0.005	87	0.064
87	8.05	493	0.61	5	68.3	0.035	0.08	122	0.003	0.139	0.046	0.005	21	0.06
91	7.89	516	0.643	4.2	70	0.03	0.082	122	0.003	0.075	0.046	0.005	110	0.053
94	7.89	637	0.675	4.5	61.3	0.03	0.075	131	0.003	0.113	0.05	0.006	110	0.058

Table E9 Evolution of physicochemical parameters from leachates of C50 in weathering cells rinsed with LS2 (suite)

Day	pH	Eh	Conductivity	Acidity	Alkalinity	Al	Ba	Ca	Cu	Fe	Mn	Ni	Sulfates	Zn
unit	-	mV	mS/cm	mg/L CaCO ₃		mg/L								
98	7.8	464	0.823	5	74	0.03	0.075	163	0.003	0.055	0.061	0.006	240	0.059
101	7.87	410	0.737	3.1	59.4	0.029	0.069	142	0.003	0.044	0.054	0.006	210	0.044
105	7.87	418	0.693	3.8	65.8	0.01	0.068	140	0.003	0.09	0.05	0.004	180	0.055
108	7.95	453	0.683	2.4	68.6	0.014	0.066	139	0.003	0.513	0.052	0.004	160	0.061
112	7.91	514	0.664	2.1	39.3	0.025	0.051	144	0.003	0.633	0.04	0.005	240	0.058
115	7.94	379	0.576	3.8	54	0.023	0.048	122	0.003	0.072	0.039	0.004	190	0.059
119	7.94	321	0.476	3.6	52.4	0.024	0.042	96.9	0.003	0.204	0.03	0.004	130	0.043
122	7.99	396	0.58	2.8	57	0.021	0.05	119	0.003	0.232	0.039	0.004	180	0.038
126	7.86	517	0.613	3.0	58	0.011	0.044	115	0.003	0.383	0.042	0.004	160	0.033
129	7.92	391	0.582	2.8	50.2	0.013	0.051	125	0.003	0.197	0.037	0.004	180	0.067
133	8	404	0.52	3.4	61	0.038	0.045	103	0.003	0.293	0.032	0.004	130	0.097
136	8.01	575	0.488	3.6	58.8	0.018	0.043	108	0.008	0.374	0.035	0.004	140	0.053
140	7.99	444	0.494	11.2	59	0.027	0.047	105	0.003	0.34	0.033	0.004	100	0.076
143	8	434	0.442	1.8	60	0.031	0.046	93.2	0.003	0.406	0.029	0.004	80	0.057
147	7.99	435	0.419	2.8	57	0.023	0.044	88.5	0.005	0.262	0.029	0.005	50	0.043
150	8.05	390	0.411	2.6	59	0.019	0.042	81	0.003	0.242	0.024	0.004	48	0.017
154	8.05	593	0.395	2.9	60	0.01	0.035	77.8	0.003	0.358	0.023	0.004	37	0.03
157	8.03	504	0.392	2.4	60.8	0.01	0.035	75.7	0.003	0.356	0.023	0.004	35	0.05
160	8.04	439	0.222	2.8	62	0.019	0.041	82.7	0.003	0.348	0.046	0.004	36	0.094

ANNEXE F MATÉRIEL SUPPLÉMENTAIRE PUBLIÉ AVEC L'ARTICLE

#5

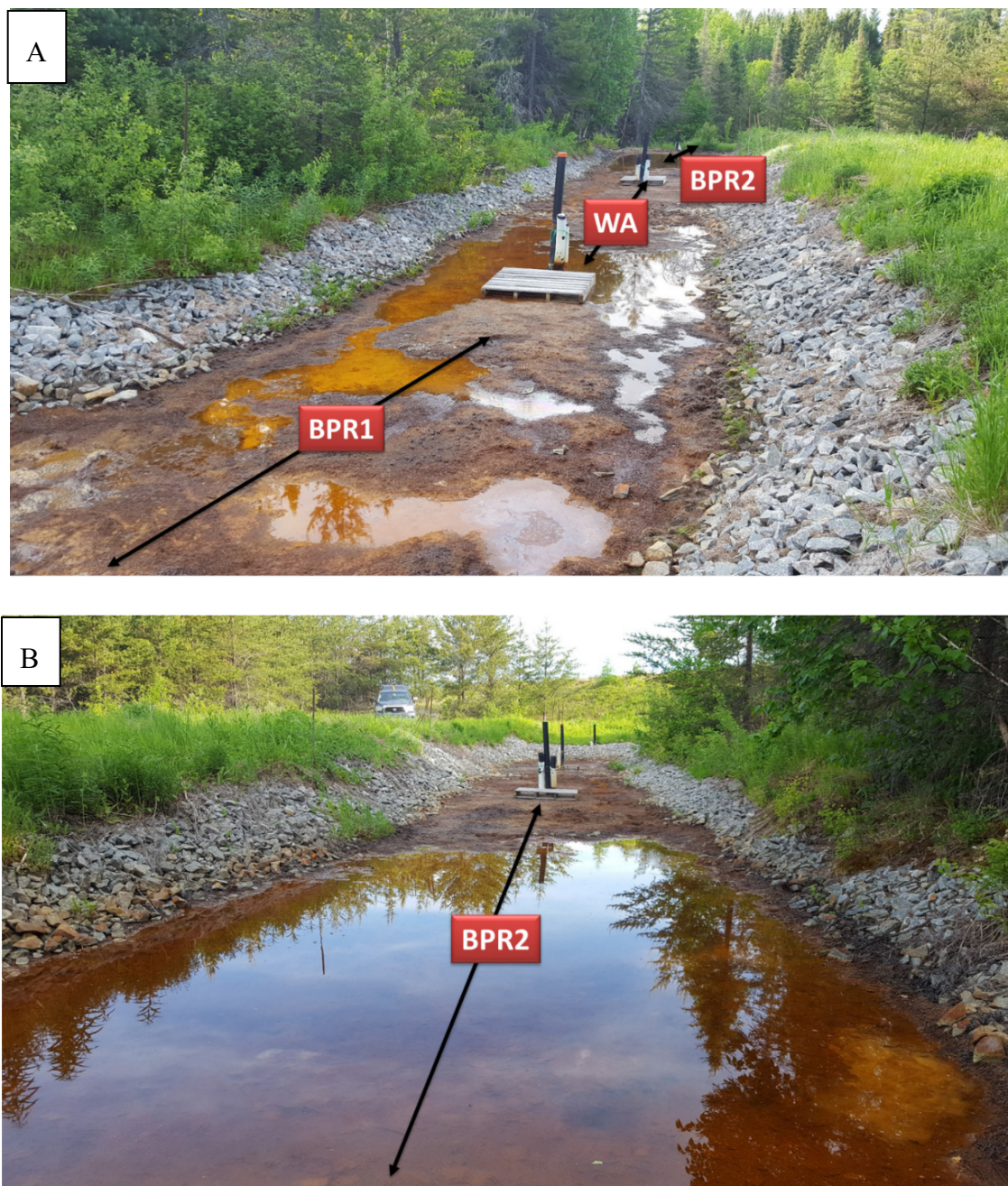


Figure F1 A) Photo of the tri-step passive treatment system composed by a PBR1, WA and PBR2 units installed in the Lorraine mine site and B) Extension (zoom) of the PBR2 unit

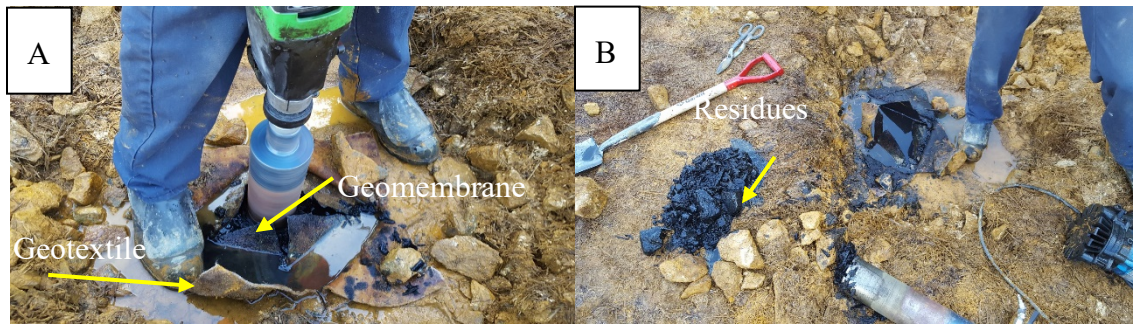


Figure F2 Samples collection



Figure F3 Kinetic test in column

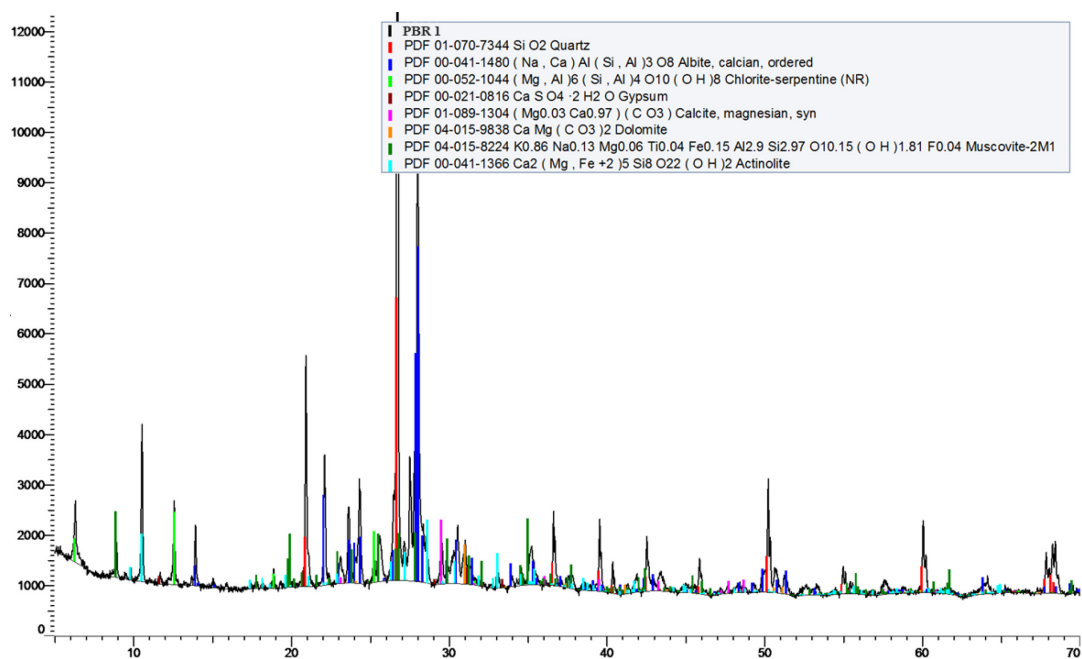


Figure F4 Results of XRD analysis for PBR1 residues

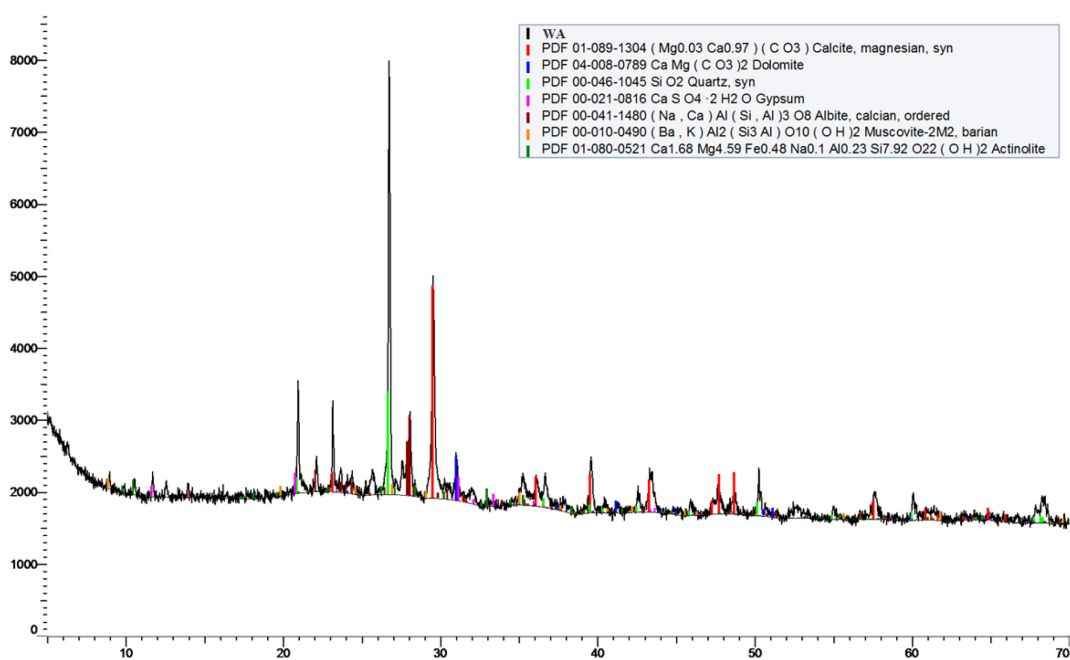


Figure F5 Results of XRD analysis for WA residues

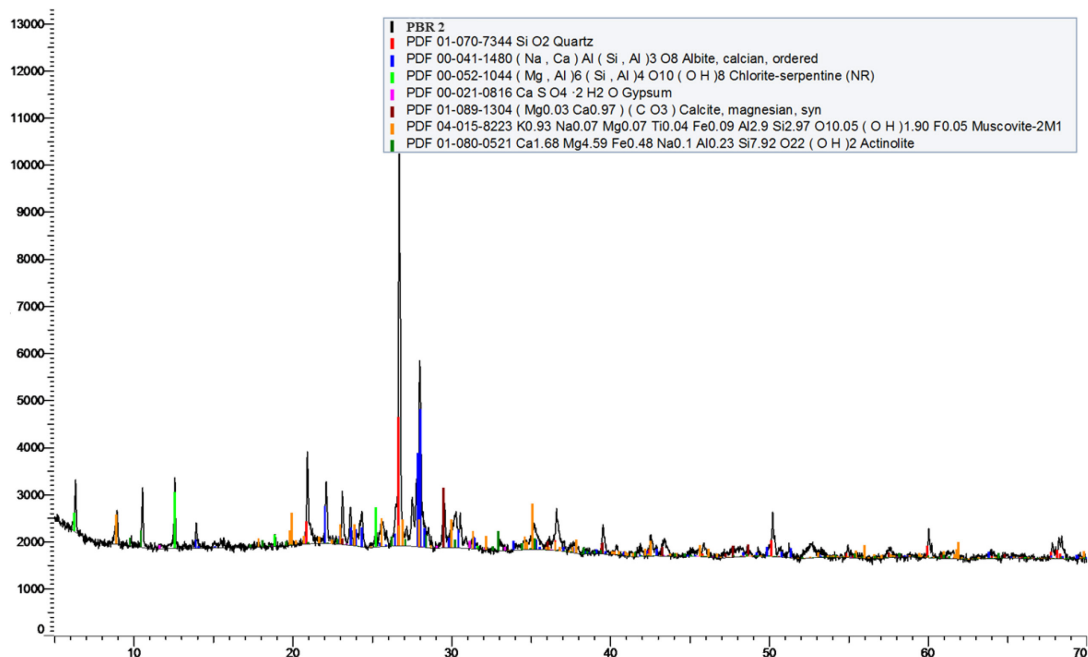


Figure F6 Results of XRD analysis for PBR2 residues

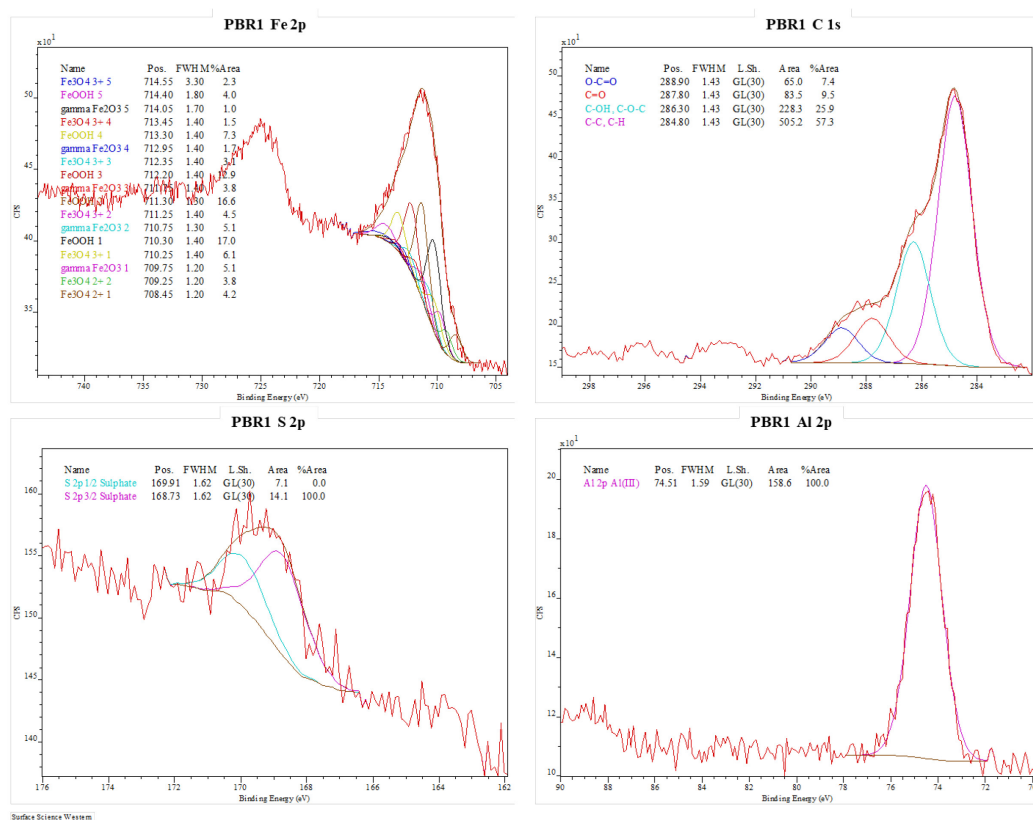


Figure F7 High-resolution XPS spectra of PBR1 residues

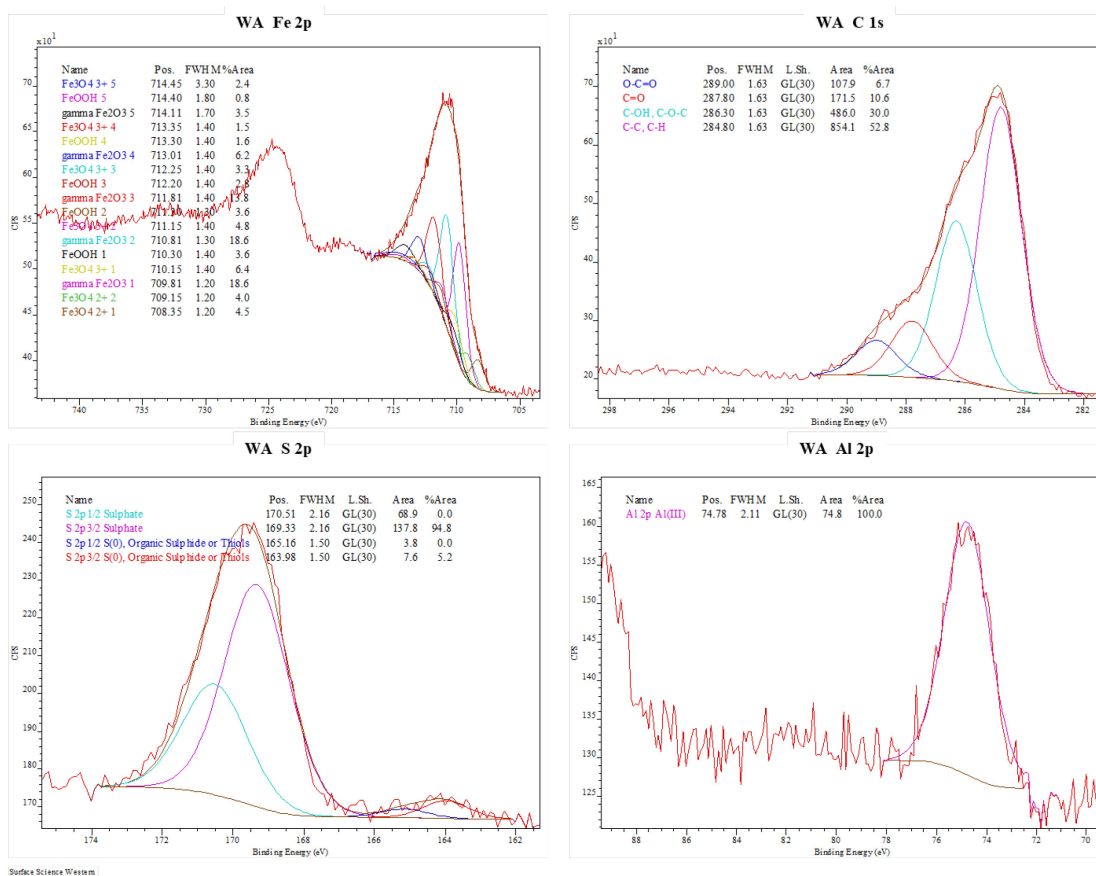


Figure F8 High-resolution XPS spectra of WA residues

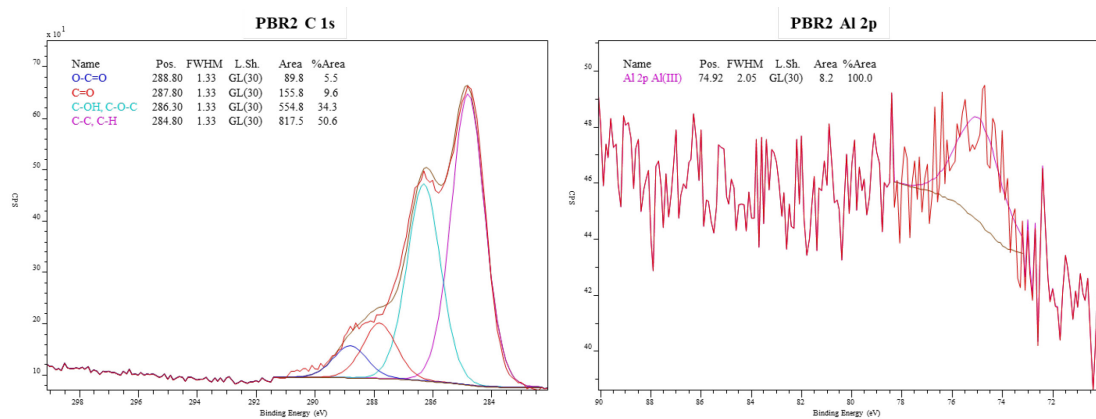


Figure F9 High-resolution XPS spectra of PBR2 residues

Table F1 Chemical content of residues PBR1 (In and Out), WA (In and Out) and PBR2 (In and Out)

Metals (g/kg)											Elements (%)			NP	AP	NNP	NPR	
Residues		N=2	Al (0.06)	Ba (0.005)	Ca (0.06)	Cr (0.005)	Cu (0.01)	Fe (0.01)	Mn (0.005)	Ni (0.005)	Zn (0.055)	TS (0.009)	TC (0.05)	IC (0.05)	(kg CaCO ₃ /t)			-
PBR1	In	μ	57.97	0.49	32.8	0.074	<DL	29.54	0.30	<DL	<DL	0.36	2.0	0.65	54.1	11.1	43.0	4.9
		σ	0.83	0.007	2.1	0.003	-	0.85	0.009	-	-	0.001	0.07	0.12	9.9	0.15	10.1	0.9
		Cv (%)	1.4	1.5	6.6	4.6	-	0.3	3.0	-	-	0.3	3.3	18.3	-			
	Out	μ	15.87	0.146	177.8	0.024	<DL	27.56	0.28	<DL	<DL	1.26	15.6	6.02	500.6	39.4	461.2	12.8
		σ	0.31	0.0004	16.8	0.009	-	2.2	0.01	-	-	0.08	0.9	0.49	40.8	2.5	43.3	1.85
		Cv (%)	1.9	0.3	9.4	38.2	-	8.2	3.6	-	-	6.6	5.8	8.2	-			
WA	In	μ	18.72	0.374	38.2	0.037	0.068	76.4	0.79	0.12	0.25	3.85	30.4	6.45	536.4	120.1	417.0	4.4
		σ	5.36	0.075	12.0	0.008	0.011	11.4	0.058	0.09	0.017	0.64	6.9	1.3	108.3	20.1	88.1	0.15
		Cv (%)	28.6	20.0	31.4	20.6	16.5	15.0	7.3	81.2	6.6	16.7	22.6	20.1	-			
	Out	μ	19.2	0.40	61.1	0.042	0.07	72.6	0.92	<DL	0.29	2.74	28.9	6.56	546.0	77.0	469.0	7.0
		σ	0.72	0.013	11.2	0.004	0.013	5.9	0.044	-	0.032	0.005	0.07	0.3	25.4	0.15	25.2	0.3
		Cv (%)	3.8	3.2	18.3	9.6	18.3	8.2	4.8	-	10.7	0.2	0.2	4.63	-			
PBR2	In	μ	27.28	0.29	52.5	0.039	<DL	43.1	0.43	<DL	0.13	2.13	19.2	1.6	137.4	66.6	71.2	2.0
		σ	0.80	0.004	3.7	0.002	-	3.1	0.016	-	0.003	0.23	0.15	0.1	8.3	7.2	1.1	0.1
		Cv (%)	3.0	1.5	7.0	5.1	-	7.3	3.6	-	2.3	10.7	0.8	6.1	-			
	Out	μ	32.2	0.34	22.6	0.035	<DL	87.0	0.2	<DL	0.06	5.43	15.1	0.45	37.5	169.7	-132.2	0.26
		σ	7.66	0.098	6.7	0.012	-	13.2	0.004	-	0.005	1.43	3.9	0.19	15.9	44.6	60.5	0.16
		Cv (%)	23.8	28.8	29.9	35.1	-	15.3	20.0	-	7.9	26.3	26.2	41.2	-			
Soil criterion A ^{1,*}			-	0.24	-	0.045	0.05	-	1	0.03	0.12	0.4	-	-	-	-	-	-
Soil criterion B ¹			-	0.5	-	0.25	0.1	-	1	0.1	0.5	2	-	-	-	-	-	-
Soil criterion C ¹			-	2	-	0.8	0.5	-	2.2	0.5	1.5	2	-	-	-	-	-	-
<p>μ: average σ: standard deviation Cv (%): coefficient of variation = $\frac{\sigma}{\mu} \times 100$ DL: detection limit N: number of replicates * This criterion varies according to the geological province. For this study, the substantive criterion for the "Grenville Province" was used ¹ Generic criteria for soils (Beaulieu, 2019)</p>																		

Table F2 Physical parameters and concentrations of metals in the leachates of TCLP test

Residues		N=2	Physical parameters			Elements (mg/L)								
			pH	Eh (mV)	Conductivity (mS/cm)	Al (0.01)	Ba (0.001)	Ca (0.03)	Cr (0.003)	Cu (0.003)	Fe (0.006)	Mn (0.002)	Ni (0.004)	Zn (0.005)
PBR1	In	μ	5.4	356	5.4	0.13	0.29	1500.0	<DL	0.005	298.5	1.37	2.5	1.02
		σ	0.4	6	0.7	0.03	0.01	280.0	-	0.002	25.5	0.095	0.31	0.037
		Cv (%)	6.8	1.7	13.0	23.0	3.4	18.6	-	40.0	8.5	6.9	13.7	3.6
	Out	μ	6.2	356	6.2	0.07	0.11	1990.0	<DL	0.005	1.645	2.86	0.186	0.967
		σ	0.03	0.5	0.05	0.001	0.005	30.0	-	0.0005	0.4	0.04	0.002	0.026
		Cv (%)	0.6	0.14	0.8	1.4	4.5	1.5	-	11.1	24.3	1.4	1.0	2.7
WA	In	μ	6.1	380	5.9	0.09	0.386	1850.0	<DL	<DL	0.208	7.87	5.65	1.075
		σ	0.01	14.5	0.01	0.007	0.018	10.0	-	-	0.023	0.405	0.66	0.015
		Cv (%)	0.1	3.8	0.2	7.7	4.6	0.5	-	-	11.0	5.1	11.7	1.4
	Out	μ	6.0	398	5.7	0.09	0.259	1825.0	0.0045	0.004	0.188	12.5	1.505	1.38
		σ	0.09	9.5	0.3	0.01	0.076	125.0	0.0005	0.001	0.01	1.5	0.185	0.17
		Cv (%)	1.5	2.4	5.6	10.7	29.3	6.8	11.1	25.0	5.3	12.0	12.3	12.3
PBR2	In	μ	5.6	361	5.3	0.14	0.457	1625.0	<DL	0.005	19.65	7.8	0.09	1.235
		σ	0.2	28	0.3	0.005	0.047	105.0	-	0.0015	16.15	0.495	0.0135	0.055
		Cv (%)	3.4	7.8	5.6	3.6	10.3	6.4	-	33.3	82.1	6.3	15.0	4.4
	Out	μ	5.8	289	5.9	0.04	0.096	493.5	<DL	<DL	142.5	0.96	1.184	0.325
		σ	0.4	5	0.4	0.01	0.015	245.5	-	-	20.5	0.0535	0.2	0.0525
		Cv (%)	6.7	1.7	6.8	25.0	15.6	49.7	-	-	14.4	5.6	16.9	16.2
<i>SWQC</i> ¹			-	-	-	0.087	0.399	-	0.011*	0.0087	1.3	1.79	0.048	0.111
<i>T1-AII</i> ²			-	-	-	-	100	-	5	-	-	-	-	-
<i>TCLP limits</i>			-	-	-	-	100	-	6	-	-	-	-	-
<i>LDR</i> ³			-	-	-	-	21	-	0.6	-	-	-	11	4.3

μ : average
 σ : standard deviation
Cv (%): coefficient of variation = $\frac{\sigma}{\mu} \times 100$
DL: detection limit
N: number of replicates
¹ Surface water quality criterion at 91.6 mg/L CaCO₃ of water hardness
² Annex II (T1-AII) of the D019 (MDDELCC, 2012)
³ Landfill disposal restrictions (USEPA, 2019)
* Correspond to the concentration of Cr (VI)

Table F3 Pore water quality (mg/L) of residues during a 170-d experiment in columns

Parameters	SWQC ¹	Residues					
		PBR1-In	PBR1-Out	WA-In	WA-Out	PBR2-In	PBR2-Out
As	0.021	0.06-0.093	<DL*	<DL	<DL	<DL	<DL
Ba	0.399	0.009-0.021	0.006-0.041	0.022-0.032	0.026-0.044	0.016-0.102	0.005-0.073
Co	0.1	0.006-0.094	0.004-0.022	0.007-0.328	0.004-0.029	0.005-0.047	0.007-1.33
Cr	0.011	<0.003	<0.003	0.003-0.012	0.003-0.004	0.003-0.004	0.003-0.167
Cu	0.0087	0.003-0.012	0.003-0.013	0.003-0.044	0.003-0.012	0.003-0.033	0.003-18.9
K	-	3.94-48.8	1.49-12.3	5.15-68.7	7.82-60.1	2.39-32.2	0.1-46.9
Mg	-	8.17-71.0	4.91-57.3	13.3-260	14.6-144	8.34-81.3	8.93-124
Li	0.44	0-0.018	0-0.011	0-0.027	0-0.022	0-0.021	0-0.07
Na	-	0.281-6.42	0.282-2.69	1.19-10.1	1.78-8.17	0.61-8.19	0.291-6.49
Pb	0.073	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0.02-0.402
Sr	21	0.22-0.743	0.124-0.668	0.405-1.14	0.280-1.14	0.523-1.65	0.057-1.23

¹ Surface water quality criterion at 91.6 mg/L CaCO₃ of water hardness
*DL: Detection limit
Bold values do not respect the regulation of SWQC

Table F4 Depletion time (in years)

Residues	S		Ca		Fe		Ni		Mn		Zn	
	R ²	Dep*	R ²	Dep	R ²	Dep	R ²	Dep	R ²	Dep	R ²	Dep
PBR1-In	0.998	< 1	0.998	5	0.981	18044	0.936	3	0.875	376	0.994	57
PBR1-Out	0.997	1.6	0.998	22	0.972	15309	0.988	1.5	0.810	649	0.996	28
WA-In	0.997	1.3	0.988	1.5	0.966	31046	0.907	3.7	0.64	17	0.95	26
WA-Out	0.993	1.6	0.997	4	0.967	55178	0.92	5	0.56	94	0.989	122
PBR2-In	0.998	~1	0.998	2.5	0.905	2990	0.962	1.4	0.916	6.2	0.960	2.5
PBR2-Out	0.988	1.4	0.989	3.6	0.984	~3	0.979	<1	0.974	2.2	0.995	<1

*Deplition rate

ANNEXE G MATÉRIEL SUPPLÉMENTAIRE PUBLIÉ AVEC L'ARTICLE #6

The coefficient of variation CV (%)

Given the small number of replicates (2) of each sample, the coefficient of variation CV (%) was calculated to obtain the quality assurance of the replicated samples for the static leaching tests (TCLP, SPLP, CTEU-9). Overall, CV (%) values < than 15% indicate a good reproducibility of the results (Jouini et al., 2019b; 2020).

$$C_v(\%) = \frac{\text{Standard deviation}}{\text{Mean}} \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

The Student's t-test

A simple statistical method, Student's t distribution or Student's t-test, was used to analyze the reproducibility of the results from the monolith leaching test. This method aims to confirm the hypothesis that the results of the two analysis are identical or come from the same population. To this end, the following equation was used:

$$t = \frac{\bar{X} - \mu}{\sigma / \sqrt{n}}$$

Where \bar{X} is the sample mean; μ is the population mean; σ is the sample standard deviation of the population and n is the number of data.

The paired test, derivate from Student's t-test, was used in this study. This test compares two sets of data and aims to prove that the difference between the means of the two sets of data (μ_1 and μ_2) is zero:

$$\mu_1 - \mu_2 = 0$$

Bilateral test (or 2-tailed t-test), including 95% confidence interval, was used in this study based on Tchebysheff's theorem. The test was performed using the following equation:

$$t_{value} = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}}$$

\bar{X}_1 and \bar{X}_2 are the means of the group 1 and group 2, respectively.

s_1 and s_2 are the standard deviations of the group 1 and group 2, respectively.

n_1 and n_2 are the number of samples of the group 1 and group 2, respectively.

If $t_{value} > t_{critical}$ (for a given confidence interval, i.e. 95% in this study), the null hypothesis that states that the results of the two analysis are identical (or there is not a statistically significant difference between the samples) is therefore rejected. The $t_{critical}$ for 95% confidence interval is obtained from statistics tables using the degree of freedom (df):

$$df = n_1 + n_2 - 2$$

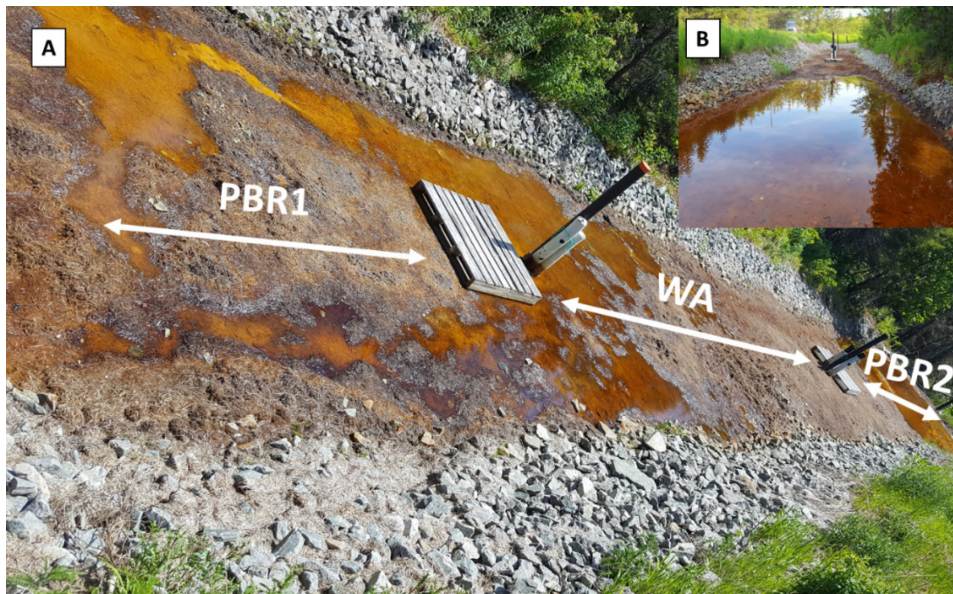


Figure G1 A) The tri-step passive treatment system of Fe-AMD installed in on the reclaimed Lorraine mine site, Quebec, Canada, and B) Extension (zoom) of the PBR2 unit

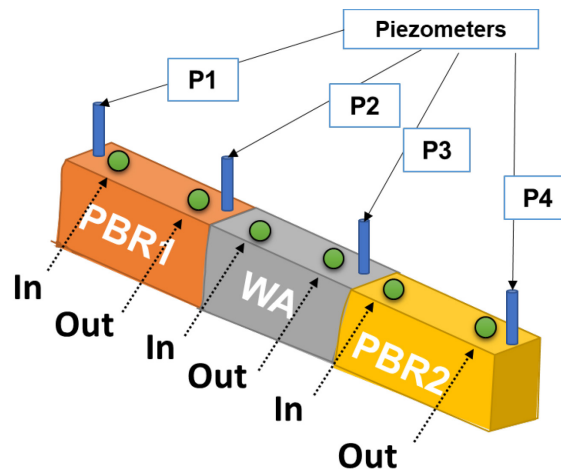


Figure G2 Model of the tri-step passive treatment system installed on the Lorraine mine site and sample locations



Figure G3 Different steps of LPR sampling at the inlet and the outlet of each treatment unit: A) Excess water removing, B) Gravel and straws layer removing, C) Geotextile cutting, D) Geomembrane cutting, E) LPR sample coring, F) LPR sampling

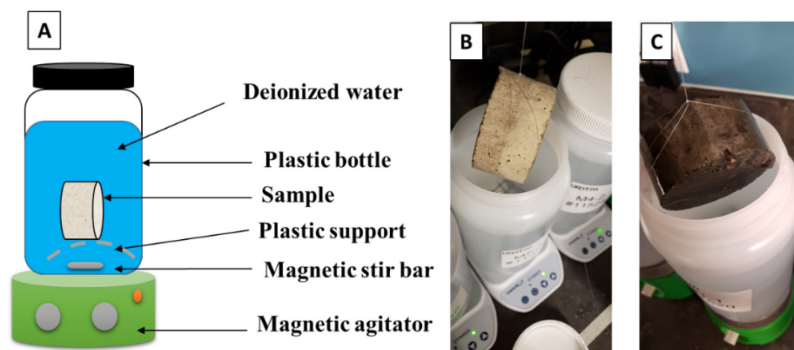


Figure G4 A) Technical drawing of MLT experimental setup, B) Laboratory assembly of MLT showing a reference sample (grey) and C) Laboratory assembly of MLT showing a sample containing LPR, wood ashes and sand (black)

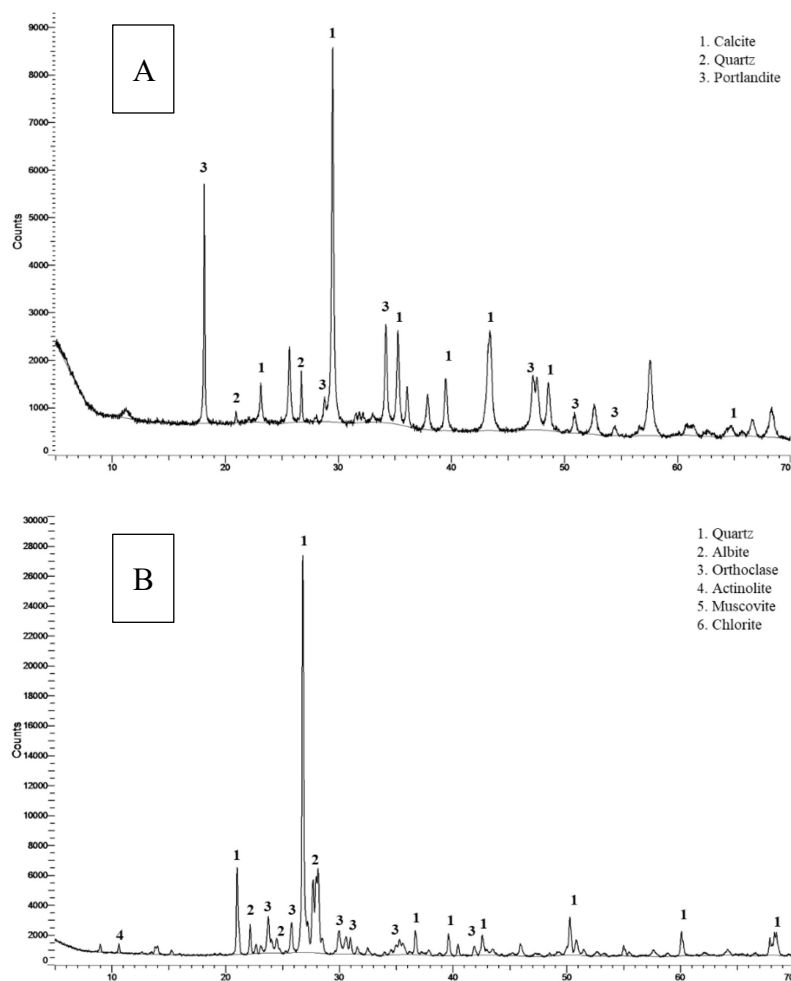


Figure G5 A) XRD of wood ashes and B) XRD of sand

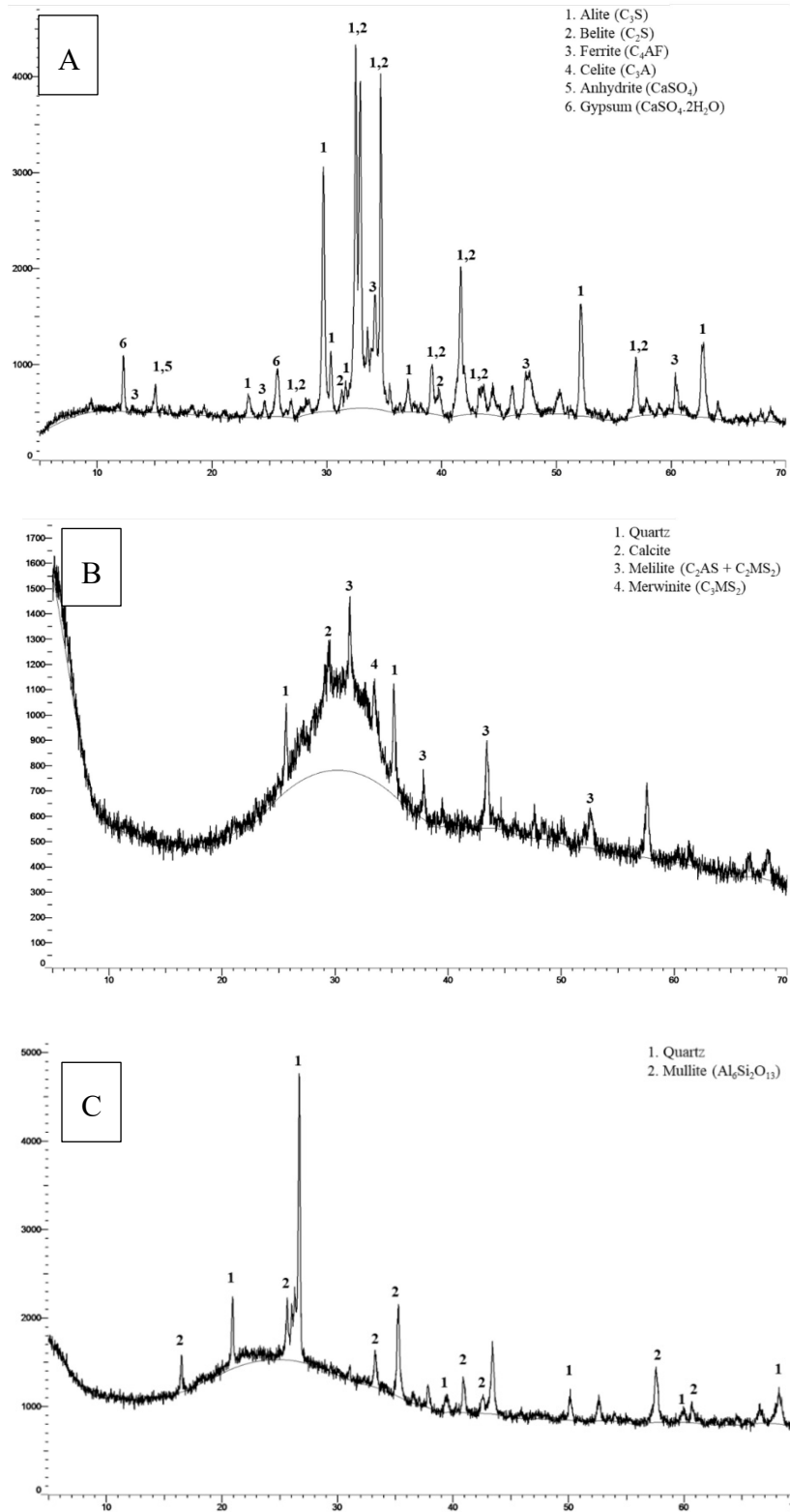


Figure G6 XRD patterns of binders: A) GU, B) GGBFS and C) FAC

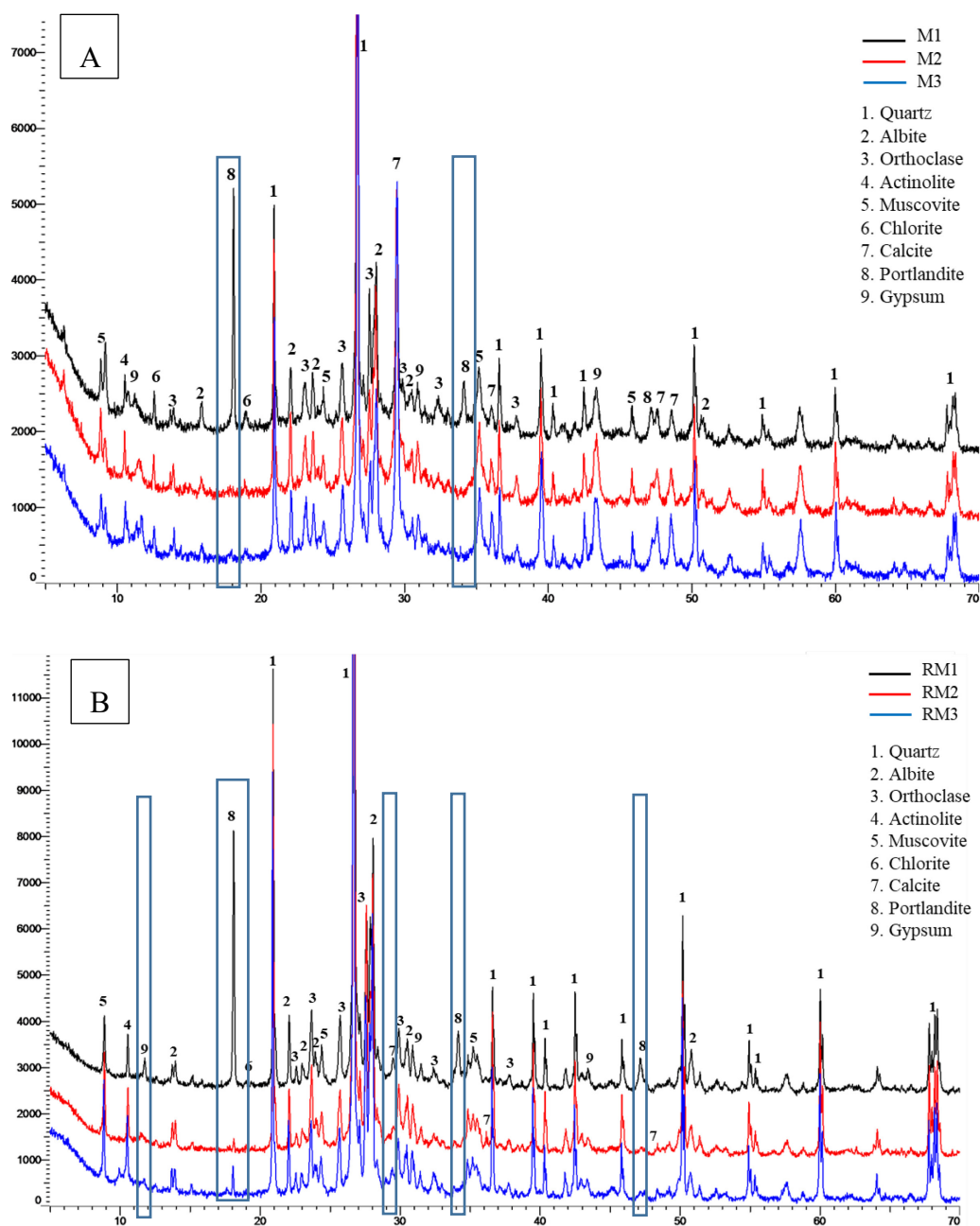


Figure G7 XRD patterns of A) M1, M2 and M3 samples and B) RM1, RM2 and RM3 samples

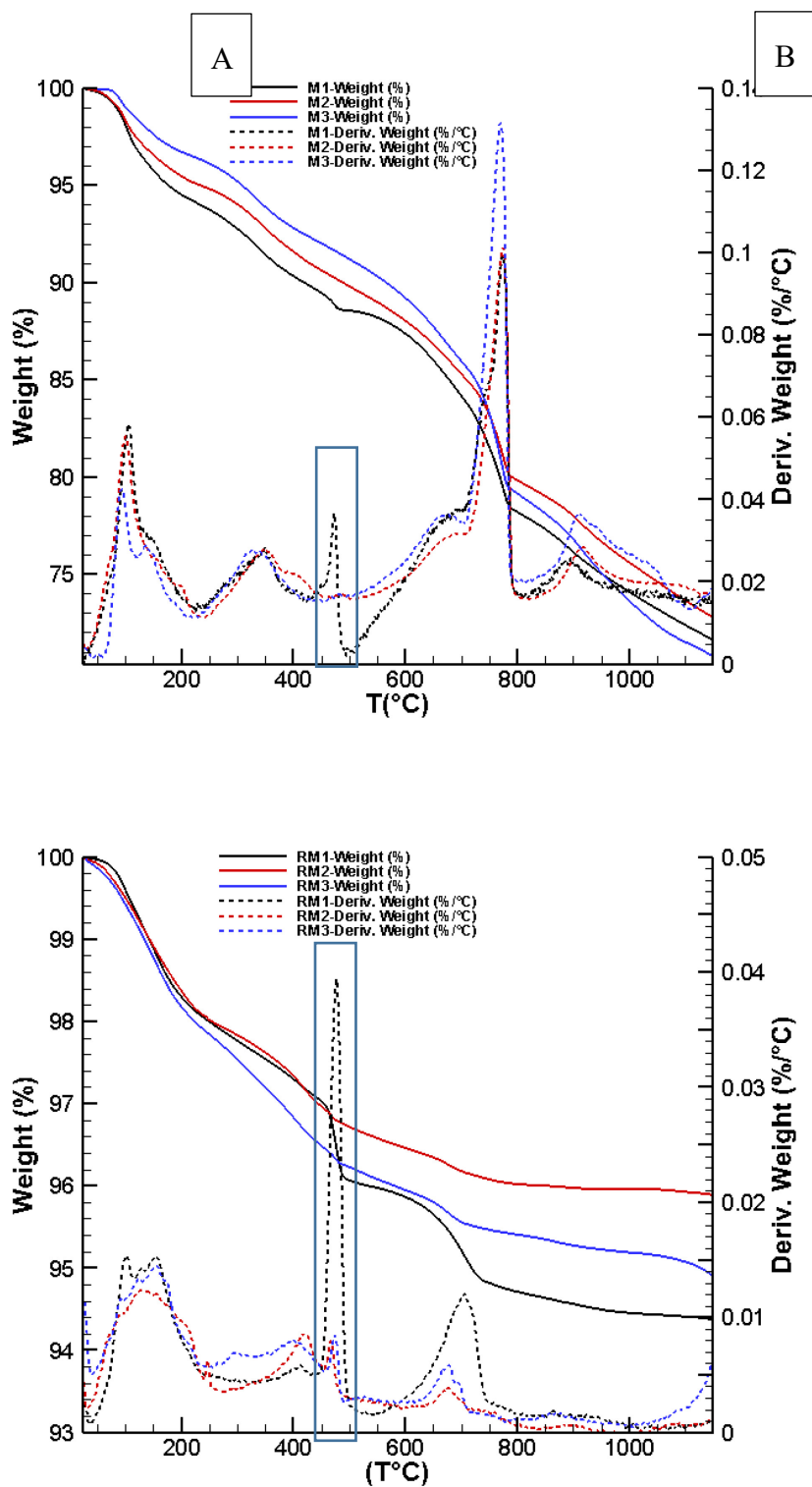


Figure G8 The TG and DTG analysis of A) M1, M2 and M3 samples and B) RM1, RM2 and RM3 samples

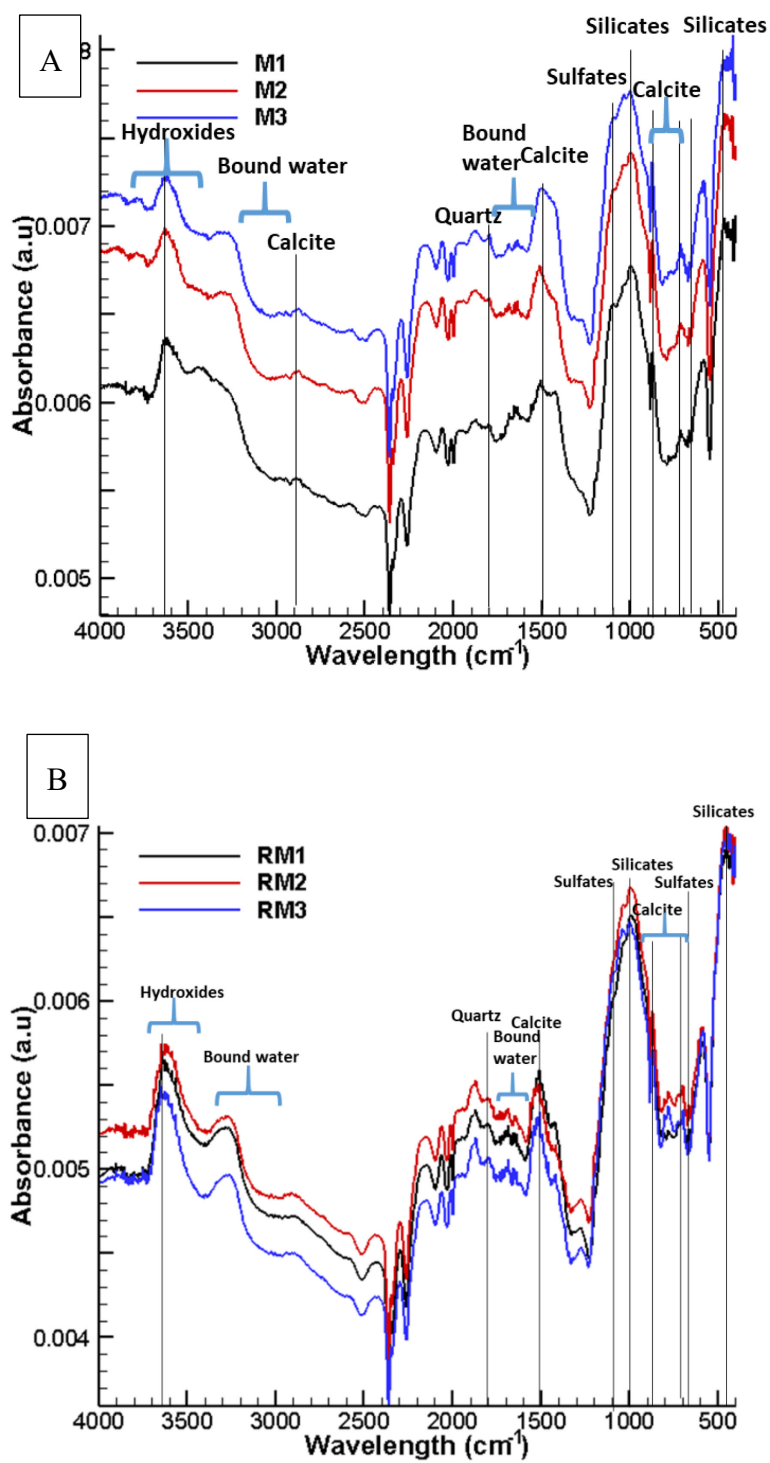


Figure G9 DRIFT analysis of A) M1, M2 and M3 samples and B) RM1, RM2 and RM3 samples

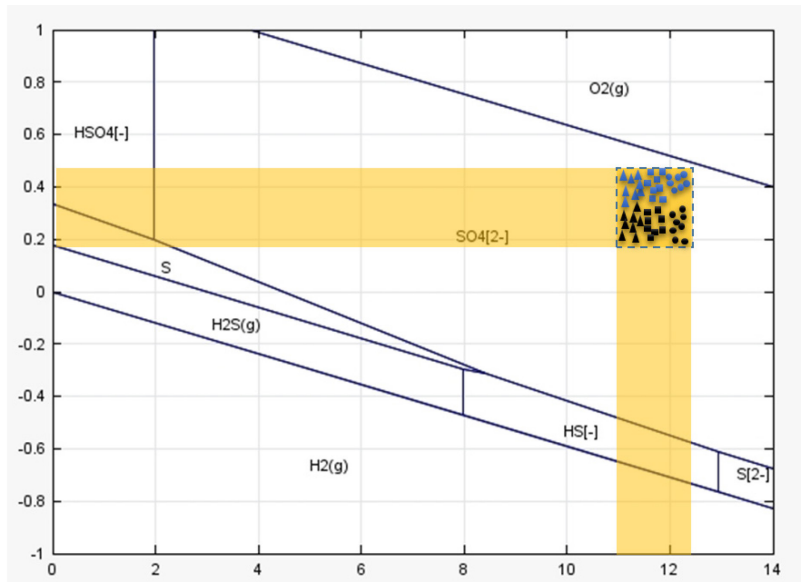


Figure G10 Speciation of sulfur in the leachates of the stabilized samples under MLT using Pourbaix diagram (JChess Software) (circle, square and triangle correspond to GU-, GU/GGBFS- and GU/FAC-based samples, respectively, and blue and black correspond to non-reference and reference samples, respectively)

Table G1 Physical parameters and concentrations of metals in the leachates of CTEU-9 test (bold red value exceeded the limits)

Specimens	N=2	Physicochemical parameters			Metals (mg/L)									
		pH	Eh (mV)	Conductivity (mS/cm)	Al (0.01)	As (0.06)	Ba (0.001)	Ca (0.03)	Cr (0.003)	Cu (0.003)	Fe (0.006)	Ni (0.004)	S (0.09)	Zn (0.005)
M1	μ	12.6	162.5	8.9	0.135	<DL*	3.385	719.5	0.007	0.16	0.04	0.292	287.0	0.03
	σ	0.04	14.5	0.08	0.04	-	0.045	4.5	0.001	0.009	0.002	0.006	9.0	0.001
	C_v (%)	0.32	8.9	0.9	2.62	-	1.33	0.625	7.70	5.33	3.80	2.05	3.13	3.22
M2	μ	12.0	139.0	4.2	1.68	<DL	0.67	291.0	0.01	0.27	0.02	0.34	570.5	0.015
	σ	0.08	2.0	0.08	0.07	-	0.01	10.0	0.001	0.03	0.003	0.026	32.5	0.002
	C_v (%)	0.66	1.43	1.9	4.17	-	0.96	3.44	12.5	11.11	11.11	7.42	5.69	13.33
M3	μ	12.3	126.0	5.1	3.84	<DL	3.24	169.0	0.02	0.44	0.04	0.45	516.5	0.011
	σ	0.02	1.0	0.23	0.22	-	0.05	3.0	0.001	0.03	0.001	0.01	149.5	0.001
	C_v (%)	0.16	0.79	4.52	5.73	-	1.7	1.77	5.55	7.03	1.37	1.87	28.94	9.09
RM1	μ	12.6	131.5	9.2	0.163	<DL	4.67	842.5	0.04	<DL	0.043	0.009	20.65	0.029
	σ	0.01	1.5	0.06	0.01	-	0.07	3.5	0.0005	-	0.0005	0.0005	0.2	0.001
	C_v (%)	0.08	1.14	0.65	4.30	-	1.49	0.41	1.18	-	1.17	5.88	1.21	1.75
RM2	μ	12.2	93	3.4	1.90	<DL	0.59	220.0	<DL	<DL	0.022	0.008	97.45	0.02
	σ	0.02	2.0	0.005	0.03	-	0.004	1.0	-	-	0.001	0.002	1.85	0.002
	C_v (%)	0.16	2.15	0.14	1.85	-	0.68	0.45	-	-	4.54	6.67	1.89	7.69
RM3	μ	12.5	137.0	7.5	1.70	<DL	5.93	244.5	0.04	<DL	0.049	0.007	7.95	0.021
	σ	0.03	5.0	0.08	0.07	-	0.53	11.5	0.005	-	0.002	0.001	0.09	0.002
	C_v (%)	0.24	3.64	1.13	4.12	-	8.93	4.73	12.5	-	3.10	7.69	1.19	7.32
Thresholds (mg/L, except for pH)														
USEPA	-	2.5<pH<12.5	-	-	-	5.0	100.0	-	5.0	-	-	-	-	-
GMRMCSTSS	-	-	-	-	-	0.025	1.0	-	0.05	1.0	-	-	-	-
μ : average σ : standard deviation C_v (%): coefficient of variation = $\frac{\sigma}{\mu} \times 100$ N: number of replicates *: Detection limit														

Table G2 Physical parameters and concentrations of metals in the leachates of TCLP test (bold red value exceeded the limits)

Specimens	N=2	Physicochemical parameters			Metals (mg/L)									
		pH	Eh (mV)	Conductivity (mS/cm)	Al (0.01)	As (0.06)	Ba (0.001)	Ca (0.03)	Cr (0.003)	Cu (0.003)	Fe (0.006)	Ni (0.004)	S (0.09)	Zn (0.005)
M1	μ	10.8	273.0	7.3	0.144	0.064	1.19	2155	0.018	0.107	<DL*	0.105	248.5	<DL
	σ	0.1	8.0	0.04	0.017	0.004	0.025	35.0	0.0005	0.004	-	0.003	1.5	-
	C _v (%)	0.92	2.93	0.54	11.49	5.51	2.09	1.62	2.85	3.28	-	2.85	0.60	-
M2	μ	7.8	319.0	7.7	0.027	0.062	1.81	2005	0.01	0.02	<DL	0.07	253.5	0.029
	σ	0.16	5.0	0.04	0.004	0.001	0.03	5.0	0.0005	0.003	-	0.003	5.5	0.004
	C _v (%)	2.04	1.56	0.52	14.81	0.81	1.65	0.25	4.76	12.82	-	3.60	2.17	13.79
M3	μ	7.5	319.5	7.7	0.03	<DL	2.05	2105	0.01	0.037	<DL	0.089	300.0	0.041
	σ	0.11	3.5	0.05	0.004	-	0.005	5	0.0005	0.005	-	0.004	7.0	0.005
	C _v (%)	1.52	1.09	0.65	11.86	-	0.24	0.24	4.76	13.51	-	4.50	2.33	11.11
RM1	μ	10.9	253.0	7.2	0.076	<DL	0.69	2115	0.30	<DL	<DL	0.009	104.0	<DL
	σ	0.41	9.0	0.16	0.006	-	0.06	5	0.013	-	-	0.001	4.0	-
	C _v (%)	3.79	3.55	2.22	7.28	-	8.76	0.24	4.25	-	-	11.11	3.84	-
RM2	μ	6.5	303.5	6.7	0.372	<DL	1.05	1690	0.007	<DL	<DL	0.068	79.6	0.026
	σ	0.23	0.5	0.1	0.336	-	0.05	30	0.0005	-	-	0.003	2.15	0.004
	C _v (%)	3.59	0.16	1.5	9.55	-	4.76	1.77	7.14	-	-	3.70	2.69	13.72
RM3	μ	6.9	335.5	7.0	0.03	<DL	1.01	1890	0.125	<DL	<DL	0.084	120.5	0.021
	σ	0.25	2.5	0.03	0.003	-	0.01	20	0.002	-	-	0.012	1.5	0.003
	C _v (%)	3.71	0.74	0.42	8.47	-	1.02	1.06	1.60	-	-	13.77	1.24	14.28
Thresholds (mg/L, except for pH)														
USEPA	-	2.5<pH<12.5	-	-	-	5.0	100.0	-	5.0	-	-	-	-	-
GMRMCTSS	-	-	-	-	-	0.025	1.0	-	0.05	1.0	-	-	-	-
μ : average σ : standard deviation C _v (%): coefficient of variation = $\frac{\sigma}{\mu} \times 100$ N: number of replicates *: Detection limit														

Table G3 Physical parameters and concentrations of metals in the leachates of SPLP test

Specimens	N=2	Physicochemical parameters			Metals (mg/L)									
		pH	Eh (mV)	Conductivity (mS/cm)	Al (0.01)	As (0.06)	Ba (0.001)	Ca (0.03)	Cr (0.003)	Cu (0.003)	Fe (0.006)	Ni (0.004)	S (0.09)	Zn (0.005)
M1	μ	12.4	171.0	6.8	0.087	<DL*	1.25	650.5	<DL	0.041	<DL	0.079	55.55	<DL
	σ	0.02	4.0	0.2	0.008	-	0.025	7.5	-	0.003	-	0.001	2.05	-
	C _v (%)	0.16	2.34	2.94	9.20	-	2.00	1.15	-	6.17	-	1.65	3.69	-
M2	μ	11.8	157.5	1.7	2.24	<DL	0.25	156.5	<DL	0.05	<DL	0.06	99.55	<DL
	σ	0.02	0.5	0.02	0.02	-	0.02	8.5	-	0.006	-	0.002	0.45	-
	C _v (%)	0.17	0.32	1.17	1.11	-	8.00	5.43	-	11.11	-	3.12	0.45	-
M3	μ	11.9	172.0	2.5	4.06	<DL	2.13	175.0	0.006	0.08	<DL	0.09	76.55	<DL
	σ	0.01	10.0	0.02	0.22	-	0.075	3.0	0.0005	0.003	-	0.004	3.15	-
	C _v (%)	0.10	5.81	0.8	5.41	-	3.53	1.72	8.33	4	-	4.39	4.11	-
RM1	μ	12.5	163.5	7.4	0.146	<DL	1.22	747.0	0.056	<DL	<DL	0.008	19.8	<DL
	σ	0.01	5.5	0.04	0.011	-	0.085	15.0	0.001	-	-	0.001	0.5	-
	C _v (%)	0.12	3.36	0.54	7.53	-	6.93	2.00	1.78	-	-	12.50	2.52	-
RM2	μ	11.9	155.5	1.8	2.975	<DL	0.19	172.0	<DL	<DL	<DL	0.007	22.65	<DL
	σ	0.01	2.5	0.05	0.065	-	0.002	4.0	-	-	-	0.0005	2.45	-
	C _v (%)	0.08	1.60	2.76	2.18	-	1.06	2.32	-	-	-	7.14	10.81	-
RM3	μ	12.1	180.0	3.2	3.49	<DL	1.86	209.0	0.051	<DL	<DL	0.007	9.41	<DL
	σ	0.02	4.0	0.08	0.27	-	0.14	9.0	0.006	-	-	0.0005	0.14	-
	C _v (%)	0.16	2.22	2.62	7.73	-	7.53	4.30	11.76	-	-	7.14	1.48	-
Thresholds (mg/L, except for pH)														
USEPA	-	2.5<pH<12.5	-	-	-	5.0	100.0	-	5.0	-	-	-	-	-
10 × GMRMCSTSS*	-	-	-	-	-	0.25	10.0	-	0.5	10.0	-	-	-	-
<p>μ: average σ: standard deviation C_v (%): coefficient of variation = $\frac{\sigma}{\mu} \times 100$ N: number of replicates *: Detection limit **: According to GMRMCSTSS, the concentration of contaminants in SPLP leachates must be < 10× limits</p>														

Table G4 Statistics of the Student's test (t-test) of parameters from MLT for M1 specimens

Parameters		\bar{X}_i	s_i	df	t_{value}	$t_{critical}$	Within 95% confidence interval?
Recovered water (mL)	M1-1	1826.45	11.525	14	0.571	2.145	Yes
	M1-2	1822.67	14.7				
pH	M1-1	11.79	0.186	14	0.426	2.145	Yes
	M1-2	11.84	0.211				
Eh (mV)	M1-1	318.87	92.37	14	0.367	2.145	Yes
	M1-2	301.0	101.75				
Conductivity (μ S/cm)	M1-1	1955.25	794.75	14	0.388	2.145	Yes
	M1-2	2112.75	827.25				
Alkalinity (mg/L CaCO ₃)	M1-1	459.22	181.81	14	0.268	2.145	Yes
	M1-2	483.768	183.77				
Al (mg/L)	M1-1	1.02	0.281	14	0.400	2.145	Yes
	M1-2	0.963	0.294				
Ba (mg/L)	M1-1	0.474	0.221	14	0.035	2.145	Yes
	M1-2	0.478	0.216				
Ca (mg/L)	M1-1	178.31	78.93	14	0.307	2.145	Yes
	M1-2	190.55	80.45				
Cu (mg/L)	M1-1	0.026	0.0187	14	0.039	2.145	Yes
	M1-2	0.026	0.0194				
Fe (mg/L)	M1-1	0.036	0.0119	14	0.361	2.145	Yes
	M1-2	0.038	0.0115				
K (mg/L)	M1-1	28.21	7.409	14	0.634	2.145	Yes
	M1-2	30.72	8.393				
Na (mg/L)	M1-1	5.337	0.899	14	0.852	2.145	Yes
	M1-2	5.747	1.02				
Ni (mg/L)	M1-1	0.025	0.013	14	0.283	2.145	Yes
	M1-2	0.027	0.014				
S (mg/L)	M1-1	46.35	44.88	14	0.516	2.145	Yes
	M1-2	59.33	55.05				
Si (mg/L)	M1-1	1.546	0.212	14	0.659	2.145	Yes
	M1-2	1.473	0.235				
Zn (mg/L)	M1-1	0.031	0.016	14	0.070	2.145	Yes
	M1-2	0.030	0.018				

Table G5 Statistics of the Student's test (T-test) of parameters from MLT for M2 specimens

Parameters		\bar{X}_i	s_i	df	t_{value}	$t_{critical}$	Within 95% confidence interval?
Recovered water (mL)	M2-1	1822.27	4.168	14	0.911	2.145	Yes
	M2-2	1818.33	11.478				
pH	M1-1	11.33	0.171	14	0.326	2.145	Yes
	M1-2	11.36	0.150				
Eh (mV)	M1-1	254.00	56.75	14	0.326	2.145	Yes
	M1-2	245.12	51.93				
Conductivity (μ S/cm)	M1-1	726.87	230.62	14	0.099	2.145	Yes
	M1-2	738.37	232.62				
Alkalinity (mg/L CaCO ₃)	M1-1	165.69	53.837	14	0.176	2.145	Yes
	M1-2	170.49	55.130				
Al (mg/L)	M1-1	1.112	0.122	14	0.483	2.145	Yes
	M1-2	1.140	0.112				
Ba (mg/L)	M1-1	0.114	0.044	14	0.144	2.145	Yes
	M1-2	0.111	0.042				
Ca (mg/L)	M1-1	68.98	28.337	14	0.080	2.145	Yes
	M1-2	70.13	28.587				
Cu (mg/L)	M1-1	0.0188	0.0128	14	0.786	2.145	Yes
	M1-2	0.0142	0.0105				
Fe (mg/L)	M1-1	0.033	0.019	14	0.443	2.145	Yes
	M1-2	0.029	0.022				
K (mg/L)	M1-1	28.38	3.915	14	0.407	2.145	Yes
	M1-2	29.22	4.30				
Na (mg/L)	M1-1	5.50	1.403	14	0.112	2.145	Yes
	M1-2	5.58	1.388				
Ni (mg/L)	M1-1	0.020	0.009	14	0.081	2.145	Yes
	M1-2	0.020	0.009				
S (mg/L)	M1-1	131.32	118.50	14	0.034	2.145	Yes
	M1-2	133.37	120.21				
Si (mg/L)	M1-1	8.08	2.442	14	0.141	2.145	Yes
	M1-2	7.91	2.362				
Zn (mg/L)	M1-1	0.016	0.008	14	0.361	2.145	Yes
	M1-2	0.017	0.009				

Table G6 Statistics of the Student's test (T-test) of parameters from MLT for M3 specimens

Parameters		\bar{X}_i	s_i	df	t_{value}	$t_{critical}$	Within 95% confidence interval?
Recovered water (mL)	M3-1	1814.88	11.862	14	0.607	2.145	Yes
	M3-2	1818.37	11.075				
pH	M3-1	11.62	0.082	14	0.707	2.145	Yes
	M3-2	11.65	0.093				
Eh (mV)	M3-1	250.25	47.56	14	0.523	2.145	Yes
	M3-2	239.37	34.56				
Conductivity (μ S/cm)	M3-1	1074.5	210.75	14	0.639	2.145	Yes
	M3-2	1144.5	226.5				
Alkalinity (mg/L CaCO ₃)	M3-1	253.346	49.611	14	0.314	2.145	Yes
	M3-2	261.191	50.016				
Al (mg/L)	M3-1	3.31	0.756	14	0.027	2.145	Yes
	M3-2	3.32	0.696				
Ba (mg/L)	M3-1	1.08	0.386	14	0.255	2.145	Yes
	M3-2	1.13	0.401				
Ca (mg/L)	M3-1	83.06	28.362	14	0.277	2.145	Yes
	M3-2	87.18	31.062				
Cu (mg/L)	M3-1	0.033	0.019	14	1.717	2.145	Yes
	M3-2	0.019	0.011				
Fe (mg/L)	M3-1	0.039	0.017	14	0.722	2.145	Yes
	M3-2	0.049	0.031				
K (mg/L)	M3-1	28.862	9.396	14	0.113	2.145	Yes
	M3-2	29.435	10.731				
Na (mg/L)	M3-1	19.72	2.387	14	0.265	2.145	Yes
	M3-2	20.03	2.321				
Ni (mg/L)	M3-1	0.024	0.013	14	0.133	2.145	Yes
	M3-2	0.023	0.012				
S (mg/L)	M3-1	91.42	85.183	14	0.073	2.145	Yes
	M3-2	94.69	91.728				
Si (mg/L)	M3-1	2.68	0.610	14	0.120	2.145	Yes
	M3-2	2.64	0.501				
Zn (mg/L)	M3-1	0.020	0.011	14	0.133	2.145	Yes
	M3-2	0.019	0.010				

Table G7 Statistics of the Student's test (t-test) of parameters from MLT for RM1 specimens

Parameters		\bar{X}_i	s_i	df	t_{value}	$t_{critical}$	Within 95% confidence interval?
Recovered water (mL)	RM1-1	1835.0	15.153	14	1.254	2.145	Yes
	RM1-2	1823.2	21.825				
pH	RM1-1	11.69	0.138	14	0.271	2.145	Yes
	RM1-2	11.71	0.137				
Eh (mV)	RM1-1	250.5	34.375	14	0.453	2.145	Yes
	RM1-2	243.7	24.250				
Conductivity (μ S/cm)	RM1-1	1211.6	367.62	14	0.029	2.145	Yes
	RM1-2	1217.2	385.50				
Alkalinity (mg/L CaCO ₃)	RM1-1	286.61	88.72	14	0.058	2.145	Yes
	RM1-2	289.13	84.95				
Al (mg/L)	RM1-1	1.115	0.386	14	0.142	2.145	Yes
	RM1-2	1.087	0.405				
Ba (mg/L)	RM1-1	0.179	0.085	14	0.029	2.145	Yes
	RM1-2	0.181	0.083				
Ca (mg/L)	RM1-1	108.43	31.312	14	0.144	2.145	Yes
	RM1-2	110.77	33.475				
Cu (mg/L)	RM1-1	< DL*	-	-	-	-	-
	RM1-2	< DL	-				
Fe (mg/L)	RM1-1	0.019	0.007	14	0.034	2.145	Yes
	RM1-2	0.020	0.007				
K (mg/L)	RM1-1	7.022	2.725	14	0.156	2.145	Yes
	RM1-2	6.816	2.556				
Na (mg/L)	RM1-1	5.03	2.028	14	0.065	2.145	Yes
	RM1-2	4.97	1.948				
Ni (mg/L)	RM1-1	0.004	0.0006	14	0.420	2.145	Yes
	RM1-2	0.004	0.0005				
S (mg/L)	RM1-1	3.28	0.921	14	0.059	2.145	Yes
	RM1-2	3.25	0.918				
Si (mg/L)	RM1-1	3.09	0.716	14	0.574	2.145	Yes
	RM1-2	2.88	0.737				
Zn (mg/L)	RM1-1	0.023	0.013	14	0.036	2.145	Yes
	RM1-2	0.023	0.013				

*Detection limit

Table G8 Statistics of the Student's test (t-test) of parameters from MLT for RM2 specimens

Parameters		\bar{X}_i	s_i	df	t_{value}	$t_{critical}$	Within 95% confidence interval?
Recovered water (mL)	RM2-1	1833.7	11.375	14	0.643	2.145	Yes
	RM2-2	1830.0	11.853				
pH	RM2-1	11.22	0.183	14	0.091	2.145	Yes
	RM2-2	11.21	0.248				
Eh (mV)	RM2-1	229.1	27.406	14	0.092	2.145	Yes
	RM2-2	230.5	31.875				
Conductivity (μ S/cm)	RM2-1	303.8	65.625	14	0.104	2.145	Yes
	RM2-2	300.3	68.625				
Alkalinity (mg/L CaCO ₃)	RM2-1	83.08	17.24	14	0.242	2.145	Yes
	RM2-2	89.84	23.27				
Al (mg/L)	RM2-1	0.817	0.157	14	0.242	2.145	Yes
	RM2-2	0.835	0.139				
Ba (mg/L)	RM2-1	0.023	0.004	14	0.261	2.145	Yes
	RM2-2	0.022	0.003				
Ca (mg/L)	RM2-1	29.4	8.1	14	0.101	2.145	Yes
	RM2-2	29.8	7.6				
Cu (mg/L)	RM2-1	< DL*	-	-	-	-	-
	RM2-2	< DL	-				
Fe (mg/L)	RM2-1	0.009	0.004	14	1.093	2.145	Yes
	RM2-2	0.007	0.002				
K (mg/L)	RM2-1	1.947	0.540	14	0.336	2.145	Yes
	RM2-2	1.853	0.573				
Na (mg/L)	RM2-1	2.03	0.533	14	0.454	2.145	Yes
	RM2-2	1.91	0.556				
Ni (mg/L)	RM2-1	< DL	-	-	-	-	-
	RM2-2	< DL	-				
S (mg/L)	RM2-1	2.51	0.849	14	0.727	2.145	Yes
	RM2-2	2.24	0.566				
Si (mg/L)	RM2-1	7.04	2.831	14	0.004	2.145	Yes
	RM2-2	7.04	2.872				
Zn (mg/L)	RM2-1	0.019	0.015	14	0.296	2.145	Yes
	RM2-2	0.017	0.013				

*Detection limit

Table G9 Statistics of the Student's test (t-test) of parameters from MLT for RM3 specimens

Parameters		\bar{X}_i	s_i	df	t_{value}	$t_{critical}$	Within 95% confidence interval?
Recovered water (mL)	RM3-1	1828.1	13.15	14	0.008	2.145	Yes
	RM3-2	1828.2	14.68				
pH	RM3-1	11.49	0.152	14	0.264	2.145	Yes
	RM3-2	11.51	0.150				
Eh (mV)	RM3-1	245.7	18.50	14	0.594	2.145	Yes
	RM3-2	251.1	17.62				
Conductivity (μ S/cm)	RM3-1	822.2	274.2	14	0.410	2.145	Yes
	RM3-2	882.0	307.2				
Alkalinity (mg/L CaCO ₃)	RM3-1	199.66	65.17	14	0.404	2.145	Yes
	RM3-2	213.37	70.12				
Al (mg/L)	RM3-1	2.79	0.902	14	0.282	2.145	Yes
	RM3-2	2.92	0.883				
Ba (mg/L)	RM3-1	0.606	0.210	14	0.645	2.145	Yes
	RM3-2	0.679	0.238				
Ca (mg/L)	RM3-1	38.46	11.48	14	0.775	2.145	Yes
	RM3-2	43.66	15.08				
Cu (mg/L)	RM3-1	< DL*	-	-	-	-	-
	RM3-2	< DL	-				
Fe (mg/L)	RM3-1	0.017	0.006	14	1.055	2.145	Yes
	RM3-2	0.022	0.010				
K (mg/L)	RM3-1	8.38	2.705	14	0.186	2.145	Yes
	RM3-2	8.62	2.615				
Na (mg/L)	RM3-1	38.68	13.73	14	0.133	2.145	Yes
	RM3-2	39.58	13.23				
Ni (mg/L)	RM3-1	< DL	-	-	-	-	-
	RM3-2	< DL	-				
S (mg/L)	RM3-1	1.89	0.56	14	0.649	2.145	Yes
	RM3-2	2.09	0.65				
Si (mg/L)	RM3-1	3.61	1.10	14	0.492	2.145	Yes
	RM3-2	3.35	1.04				
Zn (mg/L)	RM3-1	0.015	0.007	14	0.132	2.145	Yes
	RM3-2	0.014	0.007				

*Detection limit

Table G10 Metal concentrations (mean; mg/L) from MLT (bold red value exceeded the limits)

Specimen	Day	Al (0.06)	Ba (0.005)	Ca (0.06)	Cu (0.005)	K (n/d)	Fe (0.01)	Na (n/d)	Ni (0.004)	Zn (0.055)
M1	0.25	0.352	0.185	76.20	0.007	30.65	0.060	4.06	0.008	0.005
	1	0.723	0.265	104.25	0.014	39.60	0.060	6.16	0.012	0.005
	2.25	0.817	0.277	112.00	0.003	35.70	0.035	5.76	0.014	0.014
	4	0.927	0.305	126.50	0.008	32.40	0.033	6.09	0.015	0.046
	9	1.150	0.534	204.50	0.034	40.60	0.033	7.91	0.027	0.028
	16	1.230	0.560	217.50	0.027	24.70	0.028	5.29	0.029	0.033
	36	1.355	0.879	328.50	0.071	19.75	0.031	5.43	0.053	0.051
	64	1.385	0.808	306.0	0.051	12.35	0.019	3.62	0.053	0.064
M2	0.25	0.771	0.053	28.20	0.009	27.85	0.060	3.46	0.010	0.005
	1	1.090	0.070	40.20	0.008	31.15	0.060	4.32	0.012	0.005
	2.25	1.125	0.076	46.35	0.003	29.25	0.043	4.45	0.012	0.005
	4	1.055	0.080	49.65	0.004	26.80	0.038	4.45	0.013	0.021
	9	1.245	0.130	81.55	0.027	40.80	0.019	7.67	0.025	0.018
	16	1.220	0.138	87.05	0.014	30.40	0.011	6.32	0.024	0.021
	36	1.225	0.176	109.00	0.044	28.60	0.015	8.13	0.038	0.030
	64	1.280	0.180	114.50	0.027	15.6	0.009	5.54	0.033	0.033
M3	0.25	1.955	0.494	37.950	0.013	41.10	0.060	17.45	0.008	0.005
	1	2.740	0.751	56.90	0.020	42.00	0.060	19.75	0.010	0.005
	2.25	2.890	0.805	62.75	0.003	36.90	0.101	19.50	0.013	0.005
	4	2.785	0.802	64.05	0.013	29.80	0.034	16.65	0.013	0.026
	9	3.645	1.340	99.35	0.036	36.20	0.026	25.15	0.025	0.023
	16	3.775	1.390	109.00	0.023	19.85	0.021	18.70	0.027	0.023
	36	4.465	1.775	131.00	0.066	16.95	0.041	24.00	0.050	0.038
	64	4.295	1.495	120.00	0.041	10.39	0.014	17.85	0.047	0.034
RM1	0.25	0.329	0.119	86.45	<DL*	4.16	<DL	2.88	<DL	<DL
	1	0.708	0.102	79.15	<DL	3.94	<DL	2.78	<DL	<DL
	2.25	0.861	0.090	73.25	<DL	4.44	0.029	3.18	<DL	0.005
	4	0.926	0.088	70.00	<DL	4.56	0.023	3.22	0.004	0.027
	9	1.305	0.168	112.00	<DL	8.70	0.025	6.39	0.005	0.030
	16	1.375	0.181	115.00	<DL	8.17	0.021	5.78	0.004	0.026
	36	1.710	0.351	175.00	<DL	12.95	0.030	9.46	0.006	0.045
	64	1.600	0.347	166.00	<DL	8.41	0.024	6.33	0.006	0.043
RM2	0.25	0.513	0.022	21.00	<DL	2.74	<DL	2.92	<DL	<DL
	1	0.753	0.022	23.50	<DL	1.29	<DL	1.45	<DL	<DL
	2.25	0.638	0.016	19.60	<DL	1.08	0.008	1.17	<DL	0.005
	4	0.839	0.019	22.75	<DL	1.14	0.017	1.27	<DL	0.075
	9	1.025	0.027	36.10	<DL	2.02	0.011	2.20	<DL	0.015
	16	0.963	0.026	35.75	<DL	1.85	0.006	1.83	<DL	0.012
	36	1.033	0.031	43.65	<DL	2.86	0.008	2.92	<DL	0.019
	64	0.851	0.024	34.45	<DL	2.19	0.009	2.00	<DL	0.011
RM3	0.25	1.680	0.323	22.80	<DL	7.00	<DL	30.25	<DL	<DL
	1	2.150	0.445	29.90	<DL	5.39	<DL	22.80	<DL	<DL
	2.25	1.945	0.437	27.75	<DL	5.37	0.037	24.55	<DL	0.005
	4	2.085	0.467	30.65	<DL	5.60	0.024	25.00	<DL	0.018
	9	3.185	0.751	46.20	<DL	10.20	0.023	47.70	<DL	0.018
	16	3.220	0.795	50.30	<DL	9.35	0.019	44.05	<DL	0.019
	36	4.530	0.996	59.70	<DL	14.90	0.031	69.90	<DL	0.030
	64	4.070	0.929	61.20	<DL	10.20	0.017	48.85	<DL	0.022
GMRMCSTSS		-	1.0	-	1.0	-	-	-	-	-
*DL: Detection limit										

Table G11 Concentration of metals in treated samples (g/kg)

	Al (0.06)	Ba (0.005)	Ca (0.06)	Cr (0.005)	K (0.001)	Fe (0.01)	Mn (0.005)	Zn (0.055)
M1	20.5	0.2	126.4	0.05	11.66	47.5	1.1	0.2
M2	23.3	0.3	101.7	0.5	11.05	44.7	1.4	0.1
M3	28.0	1.1	100.5	0.05	11.47	49.5	1.0	0.2
RM1	57.2	0.8	95.2	0.04	28.30	21.4	0.5	0.06
RM2	60.0	0.9	70.4	0.5	27.69	18.6	0.8	0.02
RM3	64.7	1.7	69.3	0.04	28.11	23.4	0.41	0.04

Table G12 Concentrations of metals and sulfates (mg/m²) during 64 days and comparison with limit requirements fixed by the Soil Quality Decree

	As	Ba	Cd	Cr	Co	Cu	Mo	Ni	Pb	Se	Zn	SO₄
M1	< DL*	379.0	< DL	< DL	< DL	21.1	< DL	20.8	< DL	< DL	24.4	126,240
M2	< DL	89.0	< DL	< DL	< DL	13.1	< DL	16.4	< DL	< DL	13.4	315,480
M3	< DL	875.6	< DL	< DL	< DL	21.0	< DL	18.8	< DL	< DL	15.5	220,840
RM1	< DL	143.4	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	3.5	< DL	< DL	18.4	7,800
RM2	< DL	18.3	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	3.2	< DL	< DL	14.5	5,690
RM3	< DL	511.5	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	3.2	< DL	< DL	12.0	4,750
Regulation limit	260	1,500	3.8	120	60	98	144	81	400	4.8	800	660,000

*DL: Detection limit