

**POLYTECHNIQUE MONTRÉAL**

affiliée à l'Université de Montréal

**Traitement passif du drainage minier à faible température et forte salinité**

**HOUSSEM EDDINE BEN ALI**

Département de génies civil, géologique et des mines

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

Génie minéral

Avril 2019

© Housseem Eddine Ben Ali, 2019.



# BIBLIOTHÈQUE

Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue  
Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

## **Mise en garde**

La bibliothèque du Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue et de l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue a obtenu l'autorisation de l'auteur de ce document afin de diffuser, dans un but non lucratif, une copie de son œuvre dans Depositum, site d'archives numériques, gratuit et accessible à tous.

L'auteur conserve néanmoins ses droits de propriété intellectuelle, dont son droit d'auteur, sur cette œuvre. Il est donc interdit de reproduire ou de publier en totalité ou en partie ce document sans l'autorisation de l'auteur.

## **Warning**

The library of the Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue and the Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue obtained the permission of the author to use a copy of this document for non-profit purposes in order to put it in the open archives Depositum, which is free and accessible to all.

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

# **POLYTECHNIQUE MONTRÉAL**

affiliée à l'Université de Montréal

Cette thèse intitulée :

## **Traitement passif du drainage minier à faible température et forte salinité**

présentée par **Houssein Eddine BEN ALI**

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

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

**Vincent CLOUTIER**, président

**Carmen M. NECULITA**, membre et directrice de recherche

**John W. MOLSON**, membre et codirecteur de recherche

**Abdelkadir MAQSUD**, membre et codirecteur de recherche

**Gérald J. ZAGURY**, membre et codirecteur de recherche

**Romain CHESNAUX**, membre

**Catherine MULLIGAN**, membre externe

**DÉDICACE**

*À mes parents, mes frères, ma conjointe, mes deux fils et à tous ceux que je ne nomme pas, mais  
qui se reconnaîtront*



## REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à exprimer mes plus vifs remerciements à Carmen-Mihaela NECULITA, professeure à l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), qui fut pour moi une directrice de thèse attentive et disponible malgré ses nombreuses charges. Sa compétence, sa rigueur scientifique et sa clairvoyance m'ont beaucoup appris. Ils ont été et resteront des moteurs de mon travail de chercheur.

Je remercie également mes codirecteurs Gérald J. Zagury, professeur à Polytechnique Montréal, Abdelkabar Maqsoud, professeur à l'UQAT, et à John W. Molson, professeur à l'Université Laval, pour l'aide continue et pour les précieux conseils, suggestions, propositions et commentaires pertinents qu'ils m'ont prodigués me permettant d'améliorer différents aspects du projet et fournir un travail de qualité.

Je remercie aussi tous les membres de l'équipe du laboratoire de l'Unité de recherche et de service en technologie minérale (URSTM) qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce projet, particulièrement, Marc Paquin, Patrick Bemèche, Alain Perreault, Yvan Poirier, Joël Beauregard, Mélinda Gervais et Mohamed Edahbi.

J'adresse également toute ma reconnaissance aux membres de jury qui ont accepté de considérer ce travail de recherche et à tous mes enseignants pour la formation qu'ils ont eu le soin de m'apporter tout au long de mon cursus universitaire.

Enfin, je remercie très chaleureusement ma mère, Basma, mon père Zouhair, mes frères Haithem et Souhail, ma conjointe Takoua, ainsi que toute ma famille pour leurs encouragements constants et leur gentillesse durant mes études de doctorat. Vous êtes une force qui m'a été indispensable à la réalisation de ce travail, pour cela merci. Ce manuscrit vous est dédié.

## AVANT-PROPOS

Dans le cadre des travaux de recherche réalisés durant cette thèse, plusieurs publications dans des revues avec comité de lecture ainsi que des présentations dans des conférences scientifiques et des symposiums ont été réalisées.

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

### **Articles de revues avec comité de lecture**

Ben Ali, H.E., Neculita, C.M., Molson, J.W., Maqsoud, A., Zagury, G.J. (2019a) Performance of passive systems for mine drainage treatment at low temperature and high salinity: A review. *Minerals Engineering*, 134, 325-344.

Ben Ali, H.E., Neculita, C.M., Molson, J.W., Maqsoud, A., Zagury, G.J. (2019b) Efficiency of batch biochemical reactors for mine drainage treatment at low temperature and high salinity. *Applied Geochemistry*, 103, 40-49.

Ben Ali, H.E., Neculita, C.M., Molson, J.W., Maqsoud, A., Zagury, G.J. (2019c) Salinity and low temperature effects on the performance of column biochemical reactors for the treatment of acidic and neutral mine drainage. *Chemosphere* (En évaluation).

### **Articles de conférences scientifiques**

Ben Ali, H.E., Neculita, C.M., Molson, J.W., Maqsoud, A., Zagury, G.J. (2018) Performance of passive systems for mine drainage treatment at high salinity and low temperature. Proceedings of the International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD) & International Mine Water Association (IMWA) Symposium, Pretoria, South Africa. (Vol I). p. 245 – 252.

### **Affiches**

Ben Ali, H.E., El Kilani, M.A., Neculita, C.M., Molson, J.W., Maqsoud, A., Courcelles, B., Zagury, G.J. (2018) Traitement passif du drainage minier à faible température et forte salinité. 6e Symposium sur l'environnement et les mines, Rouyn-Noranda, Juin 17- 20, 2018.

Ben Ali, H.E., Neculita, C.M., Molson, J.W., Maqsoud, A., Zagury, G.J. (2017) Traitement passif du drainage minier à faible température et forte salinité. 6ème Forum Planète'ERE, 20-23 juin, Rouyn-Noranda, QC.

**Présentations**

Ben Ali, H.E., Neculita, C.M., Molson, J.W., Maqsoud, A., Zagury, G.J. (2016) Traitement passif du drainage minier en climat nordique. Séminaire Enviromine, 27 octobre, IRME-UQAT, Rouyn-Noranda, QC.

## RÉSUMÉ

Les réacteurs passifs biochimiques (RPB) représentent une technologie efficace et prometteuse pour le traitement du drainage minier (DM) dans les climats tempérés et/ou semi-arides. Néanmoins, la performance de tels systèmes est peu connue en climats nordiques, caractérisés par de faibles températures ( $< 5^{\circ}\text{C}$ ) et, souvent, par des salinités élevées (jusqu'à  $25 \text{ g/L}$ ), en plus d'une qualité très variable du DM. Ce projet de doctorat consiste en une étude approfondie de l'efficacité des RPB dans de tels climats. Il vise à évaluer l'influence simultanée de la faible température et de la forte salinité sur l'enlèvement des métaux et des sulfates. Selon la qualité du DM, les mécanismes d'enlèvement peuvent différer. Le traitement du drainage minier acide (DMA) repose sur l'augmentation du pH et la précipitation/co-précipitation des métaux et des métalloïdes, tandis que pour le drainage minier neutre (DMN), la sorption est le principal mécanisme d'enlèvement des métaux et des métalloïdes. Les sulfates sont enlevés, dans le DMA et le DMN, par les mêmes processus, et ce par précipitation, réduction et/ou sorption.

Dans ce contexte, les principaux objectifs de la thèse sont les suivants : (1) l'évaluation de l'efficacité de plusieurs mélanges réactifs pour le traitement du DM par un RPB à basse température et à forte salinité; (2) l'évaluation de la performance et de la stabilité des RPB en fonction de la qualité du DM à traiter et dans les conditions opératoires imposées (température, salinité et temps de rétention hydraulique (TRH)); et (3) la prédiction de l'influence du climat sur l'efficacité à long terme du traitement passif du DM. Afin d'atteindre ces objectifs, l'approche méthodologique utilisée consistait à effectuer des essais de laboratoire (en mode batch, sans écoulement, et en mode continu, avec écoulement) puis à réaliser une simulation numérique pour prédire le comportement du système à long terme. Le modèle utilisé dans cette étude est MIN3P.

Dans la première partie du projet, des essais en mode batch ont été réalisés afin d'évaluer la performance du système en mode discontinu et l'effet simultané de la faible température et de la forte salinité. Ces essais visaient à évaluer les performances de plusieurs compositions de mélanges réactifs afin de mieux s'approcher de la meilleure composition à utiliser ensuite en mode continu. Dans ce contexte, 20 réacteurs ont été utilisés et trois mélanges ont été testés pour chaque qualité de DM (DMN ou DMA). Les essais ont été réalisés durant 57 jours, à deux températures ( $5$  et  $22^{\circ}\text{C}$ ) et deux salinités ( $0$  et  $25 \text{ g/L}$ ). Les résultats ont montré que les mélanges qui permettent un meilleur traitement du DMN et du DMA contenaient au moins 30% de

matières cellulosiques. Ces mélanges, qui étaient composés (en % de masse sèche) de boues (2%), de cendres (2-10%), de copeaux et sciures de bois (33%) et de sable (66-58%), ont été sélectionnés pour leur meilleure efficacité. En effet, > 87% d'enlèvement des métaux (Fe, Ni et Cu) et 100% d'enlèvement des sulfates ont été trouvés à 22°C pour le DM (acide ou neutre) non salin. Cependant, suite à une augmentation de la salinité de 0 à 25 g/L, une diminution de l'efficacité à < 9% et < 5% pour l'enlèvement des métaux dans le DMN et le DMA, respectivement, a été trouvée. Pour les sulfates, une diminution d'enlèvement de plus de 54% a été trouvée pour le DMA. Contrairement à la salinité, la faible température a affecté l'enlèvement des sulfates (diminution de 93%). L'effet simultané des deux paramètres (faible température et forte salinité) a réduit davantage les performances du système de traitement et a été plus prononcé pour le DMA.

Pour la suite du projet, des essais en colonnes ont été réalisés afin de confirmer les résultats obtenus lors des essais en batch, et de statuer ainsi sur l'évolution de la conductivité hydraulique en fonction du TRH et de la qualité du DM à traiter. Pour ce faire, 8 colonnes de 11 L ont été installées (4 pour chaque type de DM) et évaluées pendant 8 mois. Les trois premiers mois les essais ont été réalisés à température ambiante puis ensuite à 5°C. Deux TRH ont également été testés pour chaque type de DM (0,5 et 1 jour, pour le DMN, et 2,5 et 5 jours, pour le DMA). Les résultats obtenus ont montré une meilleure efficacité avec les TRH les plus élevés (1 et 5 jours). À température ambiante, l'enlèvement des métaux et des sulfates a été supérieur pour le DMN et DMA non salin. Cependant, à faible température, l'efficacité de traitement a diminué pour les deux qualités (DMN et DMA) surtout pour l'enlèvement du Ni. L'effet simultané de la faible température et de la forte salinité a réduit davantage les performances du RPB. Bien que les TRH les plus élevés présentent de meilleures efficacités de traitement, les résultats ont montré qu'ils pouvaient être à l'origine d'une diminution de la conductivité hydraulique du mélange réactif, entraînant ainsi une réduction du traitement des RPB à long terme.

La dernière partie de cette thèse a été consacrée à la modélisation, qui pourrait permettre de mieux comprendre les mécanismes d'enlèvement des métaux et des sulfates et de prédire l'efficacité du système à long terme (plus de 3 ans). Une simulation numérique a été effectuée en utilisant le code MIN3P et dont l'objectif était de reproduire les résultats obtenus lors des essais en colonnes pour le traitement du DMA et du DMN et de prédire l'évolution de leur l'efficacité à long terme. Les résultats de la modélisation ont montré de manière générale une forte

concordance avec les résultats expérimentaux. Ils ont également permis de déduire que le système utilisé peut être efficace à plus long terme (730 jours) surtout lors de l'enlèvement des métaux à partir du DMN.

Le présent projet a contribué à approfondir les connaissances quant à l'effet simultané des faibles températures et des fortes salinités sur l'efficacité des RPB en climat nordique. De plus, les modélisations ont permis d'anticiper la longévité du système de traitement et de mieux comprendre les mécanismes impliqués pour l'enlèvement des métaux et des sulfates. Enfin, les connaissances acquises et l'approche méthodologique de cette étude pourraient permettre leur application sur d'autres sites miniers sous d'autres conditions climatiques.

**Mots clés:** Drainage minier acide, Drainage minier neutre, Réacteur passif biochimique, Faible température, Forte salinité, Modélisation.

## ABSTRACT

Passive Biochemical Reactors (PBRs) represent an effective and promising passive technology for the treatment of mine drainage (MD), in temperate and/or semi-arid climates. Nevertheless, the performance of such systems is not well known in northern climates, characterized by low temperatures ( $<5^{\circ}\text{C}$ ) and, often, high salinities (up to 25 g/L), in addition to a highly variable quality of MD. This project is an in-depth study on the effectiveness of PBRs in such climates, evaluating the simultaneous effect of low temperature and high salinity on metal and sulfate removal. Depending on the quality of the MD, the removal mechanisms may differ. Indeed, the treatment of acid mine drainage (AMD) is essentially based on pH increase and precipitation/co-precipitation of metals and metalloids, while for neutral mine drainage (NMD), sorption is the main mechanism. However, sulfates are removed in the same way, regardless of the quality of the treated effluent, by precipitation, reduction and/or sorption.

In this context, the main objectives of the thesis are: (1) to evaluate the effectiveness of several reactive mixtures used in the PBR for the treatment of MD at low temperature and high salinity; (2) to evaluate the performance and stability of PBRs according to the quality of the MD to be treated and the operating conditions imposed (temperature, salinity and hydraulic retention time (HRT)); and (3) to predict the influence of climate on the long-term effectiveness of passive MD treatment. In order to achieve these objectives, a methodological approach was used, which consisted of performing laboratory tests (in batch mode - without flow and in continuous mode - with flow) and then performing numerical simulations to predict the long-term behaviour of the system. The model used in this study is MIN3P.

In the first part of the project, batch tests were carried out to evaluate the performance of the batch system while studying the simultaneous effect of low temperature and high salinity. It aims, first of all, to evaluate the performance of several reactive mixture compositions in order to find the best composition to be used later in a continuous mode-flow. In this context, 20 reactors were used and three mixtures were tested for each MD quality (NMD and AMD). The tests were carried out over 57 days at two temperatures (5 and  $22^{\circ}\text{C}$ ) and two salinities (0 and 25 g/L). The results showed that mixtures that allow better treatment of NMD and AMD contain at least 30% cellulosic material. These mixtures are composed (in % of dry mass) of sludge (2%), ash (2-10%), wood chips and sawdust (33%) and sand (66-58%), which were selected because of their

better efficiency. Indeed >87% of metal removal (Fe, Ni and Cu) and 100% of sulfate removal were observed at 22°C for non-saline MD (acidic and neutral). Nevertheless, when the salinity increased from 0 to 25 g/L, a decrease in efficiency to <9% and <5% for metal removal in NMD and AMD, respectively, was observed; for sulfates, only a decrease of more than 54% for AMD was obtained. Unlike salinity, low temperature mainly affected sulfate removal (93% decrease). The simultaneous effect of the two parameters (low temperature and high salinity) further reduced the performance of the treatment system and was more pronounced for AMD.

In the second part of the project, column tests were carried out to confirm the results obtained during the batch tests, and to decide on the evolution of the hydraulic conductivity as a function of the HRT and the quality of the MD to be treated. For this purpose, 8 columns of 11 L were installed (4 for each type of MD) and evaluated for 8 months. The first three months were tested at room temperature while the last five months were tested at 5°C. Two HRTs were also tested for each type of MD (0.5 and 1 day for NMD and 2.5 and 5 days for AMD). The results obtained showed better efficiency with the highest HRTs (1 and 5 days). At room temperature, metal and sulfate removal was higher for non-saline NMD and AMD than for saline drainage. However, at low temperature, treatment efficiency decreased in both qualities (AMD and NMD), especially for Ni. The simultaneous effect of low temperature and high salinity further reduced the performance of the PBR. Although the higher HRTs have the highest treatment efficiency, the results showed that they can cause a decrease in the hydraulic conductivity of the reactive mixture, resulting in long-term inhibition of PBR treatment.

The last part of this thesis was devoted to modelling, which was used to provide a better understanding of the mechanisms of metals and sulfate removal and to predict the long-term efficiency of the system (more than 3 years). A numerical simulation was carried out using the MIN3P model with the objective of reproducing the results obtained during the column tests for AMD and NMD treatment and predicting the long-term evolution of their effectiveness. The results obtained from the model generally showed a good agreement with the experimental results obtained in the laboratory. They also suggest that the system used can be effective in the longer term (730 days), especially for removing metals from the NMD.



This project contributed to a better understanding of the simultaneous effect of low temperatures and high salinity on the effectiveness of RPBs in northern climates. In addition, the modelling has made it possible to anticipate the longevity of the treatment system and to better understand the involved mechanisms for metals and sulfates removal. Finally, the knowledge acquired and the methodological approach of this study could allow their application to other mining sites under different climatic conditions.

**Keywords:** Acid mine drainage, Neutral mine drainage, Passive biochemical reactor, Low temperature, High salinity, Numerical modelling

## TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS .....	IV
AVANT-PROPOS .....	V
RÉSUMÉ.....	VII
ABSTRACT .....	X
TABLE DES MATIÈRES .....	XIII
LISTE DES TABLEAUX.....	XVII
LISTE ES FIGURES.....	XIX
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS .....	XXI
LISTE DES ANNEXES.....	XXIII
<b>CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
1.1 Mise en contexte.....	1
1.2 Originalité.....	2
1.3 Hypothèses .....	3
1.4 Objectifs .....	3
1.5 Contenu de la thèse .....	3
1.6 Organisation de la thèse .....	5
<b>CHAPITRE 2 REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE     ARTICLE 1 -</b>	
<b>PERFORMANCE OF PASSIVE SYSTEMS FOR MINE DRAINAGE TREATMENT AT LOW</b>	
<b>TEMPERATURE AND HIGH SALINITY: A REVIEW .....</b>	<b>8</b>
2.1 Résumé .....	8
2.2 Abstract .....	9
2.3 Introduction.....	11

2.4	Mine drainage in cold-climate conditions.....	13
2.4.1	Mine drainage generation and characterization .....	13
2.4.2	Mine drainage treatment.....	15
2.5	Challenges of passive biochemical reactors in cold-climate conditions .....	32
2.5.1	Low temperature .....	32
2.5.2	Contamination level: NMD vs AMD.....	33
2.5.3	High salinity .....	39
2.6	Reactive transport modelling of bioreactors for mine drainage treatment.....	41
2.6.1	Physical transport processes.....	42
2.6.2	(Bio)-geochemical reactions .....	44
2.6.3	Case studies of reactive transport modelling with PRBs .....	46
2.7	Summary .....	49
2.8	Conclusions and research needs.....	51
CHAPITRE 3 ARTICLE 2 - EFFICIENCY OF BATCH BIOCHEMICAL REACTORS FOR MINE DRAINAGE TREATMENT AT LOW TEMPERATURE AND HIGH SALINITY.....		75
3.1	Résumé .....	75
3.2	Abstract .....	76
3.3	Introduction .....	77
3.4	Materials and methods .....	79
3.4.1	Physicochemical and microbiological characterization of solid materials .....	79
3.4.2	Synthetic mine drainage quality.....	81
3.4.3	Batch bioreactor set-up and operation.....	82
3.4.4	Water sampling and analysis, and calculation of saturation indices .....	85
3.4.5	Post-testing mineralogical characterization .....	86
3.5	Results and discussion.....	86

3.5.1	Characterization of materials used in batch reactors.....	86
3.5.2	Batch bioreactor experiments.....	89
3.5.3	Saturation indices and post-test mineralogical characterization.....	98
3.6	Conclusion.....	99
CHAPITRE 4 ARTICLE 3 - SALINITY AND LOW TEMPERATURE EFFECTS ON THE PERFORMANCE OF COLUMN BIOCHEMICAL REACTORS FOR THE TREATMENT OF ACIDIC AND NEUTRAL MINE DRAINAGE.....		
		106
4.1	Résumé.....	106
4.2	Abstract.....	107
4.3	Introduction.....	108
4.4	Materials and methods.....	110
4.4.1	Column bioreactor design, set-up, and operation.....	110
4.4.2	Water sampling and analysis.....	111
4.4.3	Hydraulic parameters monitoring.....	112
4.4.4	Post-testing characterization.....	112
4.5	Results and discussion.....	113
4.5.1	NMD treatment.....	113
4.5.2	AMD treatment.....	117
4.5.3	Evolution of hydraulic parameters.....	119
4.5.4	Post-testing characterization.....	121
4.6	Conclusion.....	124
CHAPITRE 5 PRÉDICATION DE L'EFFICACITÉ DU TRAITEMENT PASSIF DU DRAINAGE MINIER À LONG TERME.....		
		132
5.1	Introduction.....	132
5.2	Méthodologie.....	134

5.2.1	Cadre chimique .....	134
5.2.2	Cadre physique .....	136
5.2.3	Exemples de modélisation et choix de MIN3P .....	137
5.3.1	Domaine physique.....	138
5.3.2	Domaine chimique .....	138
5.4	Développement du modèle numérique.....	139
5.5	Stratégie de la calibration des modèles .....	144
5.6	Résultats et discussion.....	148
5.6.1	Le système d'écoulement.....	148
5.6.2	Le système géochimique .....	149
5.7	Conclusion.....	154
CHAPITRE 6	DISCUSSION GÉNÉRALE .....	156
6.1	Site à l'étude et choix des qualités du DM à traiter .....	156
6.2	Choix des matériaux pour les RPB .....	158
6.3	Traitement du DMA vs DMN.....	158
6.4	Effet simultané de la température et la salinité sur l'efficacité des RPB .....	161
6.7	Prédiction du comportement des RPB à long terme .....	163
CHAPITRE 7	CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS .....	165
7.1	Recommandations .....	167
RÉFÉRENCES.....		168
ANNEXES .....		176

## LISTE DES TABLEAUX

Table 2.1	Examples of mine drainage quality documented at mine sites in cold-climate regions	16
Table 2.2	Case studies of MD treatment by ZVI-PRBs with or without organic carbon in the reactive mixture.....	24
Table 2.3	Case studies of MD treatment using PBRs (pilot scale systems) at low temperature...30	30
Table 2.4	Summary of the advantages and limitations of MD treatment technologies used in cold-climate conditions .....	31
Table 2.5	Laboratory column experiments using PBRs for iron-rich AMD treatment.....	36
Table 2.6	Examples of model applications for reactive transport modelling with PRB water treatment.....	48
Table 3.1	Chemical composition of synthetic mine drainage used in batch reactors .....	82
Table 3.2	Composition of reactive mixtures assessed in batch reactors (% dry mass).....	83
Table 3.3	Physico-chemical and microbiological characteristics of the materials and mixtures used in the batch reactors .....	88
Table 3.4	Removal efficiency of metals and sulfate from NMD and AMD at the end of batch testing with reactive mixtures #3 and #7, respectively .....	97
Table 4.1	Average variation of physicochemical parameters for the PBR systems .....	115
Table 4.2	Physicochemical and microbiological characterization of the reactive mixtures (post-treatment) in the biochemical passive reactors .....	122
Table 5.1	Paramètres physiques des essais en colonnes .....	140
Tableau 5.2	Les qualités de DM à traiter utilisées comme conditions initiales et limites pour le système géochimique dans les modélisations avec MIN3P (toutes les concentrations sont exprimées en mol/L, sauf pour le pH et Eh) .....	142
Table 5.3	Minéraux, composés et espèces chimiques utilisés dans les simulations avec MIN3P. ....	143

Table 5.4	Stœchiométries des réactions de réduction des sulfates et des réactions de précipitation/dissolution des minéraux utilisés dans les simulations .....	144
Tableau 5.5	Les paramètres de calibration des modèles utilisés pour le traitement du DMN et du DMA.....	146
Tableau 6.1	Les limites des modèles conceptuels pour le traitement du DMN et du DMA.....	164

## LISTE ES FIGURES

Figure 1.1 Principe général du traitement du DM par le RPB.....	1
Figure 1.2 Étapes et méthodologie du travail de recherche .....	6
Figure 2.1 Efficient technologies for AMD and NMD treatment in cold-climate conditions .....	17
Figure 2.2 Passive treatment system at the Lorraine mine site, showing (a and b) surface overflow of AMD and (c) treated effluent .....	39
Figure 2.3 Framework of reactive transport models which couple physical transport and (bio)-geochemical processes .....	42
Figure 3.1 Schematic diagram of experimental batch reactors .....	84
Figure 3.2 Evolution of pH, Eh, alkalinity and $\text{SO}_4^{2-}$ , Fe (total) and Ni concentrations for the NMD-#3-22, NMD-#4-22C and NMD-#5-22C batch reactors .....	91
Figure 3.3 Evolution of pH, Eh, alkalinity and $\text{SO}_4^{2-}$ , Fe (total) and Ni concentrations for the AMD-#6-22C, AMD-#7-22C and AMD-#8-22C batch reactors.....	93
Figure 3.4 Evolution of alkalinity and $\text{SO}_4^{2-}$ , Fe (total) and Ni concentrations for batch reactors NMD-#3-22C, SNMD-#3-22C, NMD-#3-5C and SNMD-#3-5C.....	95
Figure 3.5 Evolution of alkalinity and $\text{SO}_4^{2-}$ , Fe (total) and Ni concentrations for batch reactors AMD-#7-22C, SAMD-#7-22C, AMD-#7-5C and SAMD-#7-5C.....	96
Figure 4.1 Experimental column PBR design as used in this study. Flow is vertically upward.	111
Figure 4.2 Relative removal of Ni, Fe, Cu and sulfate during columns treatment of NMD.....	116
Figure 4.3 Relative removal of Ni, Fe, Cu and sulfate during treatment of AMD columns.....	119
Figure 4.4 Saturated hydraulic conductivity evolution during the 240 day column tests.....	121
Figure 4.5 SEM-EDS images of minerals in the spent reactive mixtures of NMD-1 (a), SNMD-1(b), AMD-5 (c) and SAMD-5 (d).....	124
Figure 5.1 Domaine physique des 3 zones utilisées et des conditions frontières pour l'écoulement imposées pour la modélisation des essais en colonnes .....	141



Figure 5.2 Les principaux mécanismes et paramètres utilisés pour la simulation et la calibration des modèles pour le traitement du DMN en colonne. ....	145
Figure 5.3 Les principaux mécanismes et paramètres utilisés pour la simulation et la calibration des modèles pour le traitement du DMA en colonne. ....	147
Figure 5.4 Le degré de saturation (Sr), la vitesse de Darcy (V) et les concentrations en chlorures (Cl) simulées pour les colonnes du traitement du DMN et du DMA. ....	148
Figure 5.5 Valeurs simulées vs réelles des paramètres physicochimiques (pH, Eh et Alcalinité) à l'entrée et à la sortie de la colonne de traitement du DMN. ....	150
Figure 5.6 Valeurs simulées vs réelles des concentrations de $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ et $\text{SO}_4^{2-}$ à l'entrée et à la sortie de la colonne de traitement du DMN. ....	151
Figure 5.7 Valeurs simulées vs réelles des paramètres physicochimiques (pH, Eh, Alcalinité) et de la matière organique (valeurs simulées seulement) à l'entrée et à la sortie de la colonne de traitement du DMA. ....	152
Figure 5.8 Valeurs simulées vs réelles des concentrations de $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ et $\text{SO}_4^{2-}$ à l'entrée et à la sortie de la colonne de traitement du DMA. ....	153
Figure 5.9 Valeurs simulées vs réelles des concentrations de $\text{Ni}^{2+}$ et $\text{Cu}^{2+}$ à l'entrée et à la sortie de la colonne de traitement du DMA (Cas de simulation sans sorption sur les Fe-oxyhydroxydes). ....	154
Figure 6.1 Sélection des endroits d'installation des RPB pilotes. ....	157

## LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

AFNOR	Association Française de Normalisation
AHB	Anaerobic Heterotrophic Bacteria
AMD/DMA	Acid Mine Drainage/Drainage Minier Acide
APHA	American Public Health Association
ASTM	American Society for Testing and Materials
CCBE/CEBC	Covers with Capillary Barrier Effects/Couverture avec Effets de Barrière Capillaire
CEC	Cation Exchange Capacity/Capacité d'Échange Cationique
CND/DNC	Contaminated Neutral Drainage/Drainage Neutre Contaminé
D <sub>10</sub>	The value of the particle diameter at 10 % in the cumulative distribution
D <sub>50</sub>	The value of the particle diameter at 50% in the cumulative distribution
DAS	Dispersed Alkaline Substrates
DO/OD	Dissolved Oxygen/Oxygène dissous
DOC/COD	Dissolved Organic Carbon/Carbone Organique Dissous
EC/CE	Electrical Conductivity/ Conductivité Électrique
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
Gs	Specific Gravity
HDS/BHD	High Density Sludge/Boues Haute Densité
HRT/TRH	Hydraulic Retention Time/Temps de Résidence Hydraulique
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma-Atomic Mass Spectrometry
IRB/BFR	Iron Reducing Bacteria/Bactéries Ferri-Réductrices
$k_{sat}$	Saturated Hydraulic Conductivity/Conductivité Hydraulique Saturée
MD/DM	Mine Drainage/Drainage Minier
MEND	Mine Environment Neutral Drainage Program

MERN	Ministère de l'Énergie et des Ressources Naturelles
MMER	Metal Mining Effluent Regulations
MPN	Most Probable Number
<i>n</i>	Porosity/Porosité
NMD/DMN	Neutral Mine Drainage/Drainage Minier Neutre
ORP/POR	Oxidation-Reduction Potential/Potentiel d'Oxydo-Réduction
PBR/RPB	Passive Biochemical Reactors /Réacteur Passif Biochimique
PRB/BPR	Permeable Reactive Barriers/Barrière Perméable Réactive
PZC	Point of Zero Charge/Point de Charge Zéro
QA	Quality Assurance
QC	Quality Control
SEM	Scanning Electron Microscope
SEM-EDS/MEB	Scanning Electron Microscopy with X-Ray Energy Dispersion/Microscope Électronique à Balayage
SRB/BSR	Sulfate Reducing Bacteria/Bactéries Sulfato-Réductrices
Ss	Specific surface area
TDS	Total Dissolved Solids
TKN	Total Kjeldahl Nitrogen/Azote Total Kjeldahl
TOC/COT	Total Organic Carbon/Carbone Organique Total
USEPA	United States Environmental Protection Agency
ZVI/FZV	Zero-valent iron/Fer Zéro-Valent

## LISTE DES ANNEXES

Annexe A Compléments de données sur les essais en batch .....	176
Annexe B Compléments de données sur les essais en colonnes .....	183
Annexe C Qualité des drainages miniers les plus contaminés pour les 5 ans de suivi (2010-2014) .....	184
Annexe D Performance of passive systems for mine drainage treatment at high salinity and low temperature.....	185
Annexe E Protocole montage des essais en batch.....	195
Annexe F Protocole montage des essais en colonnes .....	215
Annexe G Coplément d'information sur les résultats des simulations numériques des essais en colonnes.....	231

## CHAPITRE 1 INTRODUCTION

### 1.1 Mise en contexte

Le drainage minier (DM) constitue l'un des problèmes majeurs auquel fait face l'industrie minière, qui a l'obligation et la responsabilité de restaurer les sites générateurs du DM. Les techniques de restauration sont diverses et permettent tant la prévention de la formation du DM que son traitement, si nécessaire.

Le réacteur passif biochimique (RPB) est l'un des systèmes de traitement passif les plus utilisés pour le DM, en climat tempéré ou semi-aride, en raison de sa bonne efficacité (Neculita et al., 2007; ITRC, 2010; CMIC, 2014; USEPA, 2014). Les RPB sont remplis d'un mélange de : matière organique, agent neutralisant, source de bactéries sulfato-réductrices (BSR) et agent structurant. Le DM s'écoule à travers ce RPB, par gravité, pour finir par être traité à sa sortie (Figure 1.1).



Figure 1.1 Principe général du traitement du DM par le RPB

Le principe de traitement des RPB est basé sur l'oxydation du carbone organique ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) et la réduction du sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) (éq. 1.1) :



Cette réaction d'oxydo-réduction est réalisée par les BSR, en conditions anaérobies. Le bicarbonate formé augmente le pH et l'alcalinité du DM, alors que le sulfure d'hydrogène réagit avec les métaux dissous pour former des sulfures métalliques, peu solubles (éq. 1.2) (Widdel, 1988; Hao et al., 1996).



D'autres mécanismes de traitement du DM au moyen du RPB peuvent intervenir, tels que la (co)précipitation des métaux sous forme (avec) des carbonates, des oxydes et hydroxydes, ou encore la sorption sur les sites actifs de la matière organique (ex. sciure et copeaux de bois, compost) (Genty et al., 2012a,b; Song et al., 2012; Yim et al., 2014).

Les RPB ont été souvent utilisés au cours des 30 dernières années pour le traitement du drainage minier acide (DMA) et/ou drainage minier neutre (DMN) en raison de leur capacité à recycler les matières résiduelles, la production limitée de boues ainsi que leurs faibles coûts d'installation et de maintenance (Ayora et al., 2013; Genty et al., 2017, 2018, Johnson, 2013; Neculita et al., 2007; Sánchez-Andrea et al., 2014; Skousen et al., 2017).

Nonobstant les avancées scientifiques récentes, l'impact des conditions nordiques, caractérisées par des basses températures et parfois par des salinités élevées (jusqu'à 40 g/L), pose d'importants défis concernant l'évolution de l'efficacité du RPB. Plusieurs études ont montré que les faibles températures semblent avoir plus d'impact sur l'efficacité du traitement du DM en RPB que le manque de substrat ou de sulfate pour les bactéries (Clyde et al., 2016; Ness et al., 2014; Nielsen et al., 2018a, 2018b, 2019). D'autres études, réalisées en climat aride, ont montré que la salinité peut influencer l'efficacité du traitement. Les effets du sel étaient bénéfiques, surtout durant la saison aride (maintien de l'humidité du substrat par une couche de surface composée de sel et de particules d'argile) ou nuisibles, lors de la saison humide (la couche sel-argile agissait en tant que barrière physique entre l'eau contaminée et le substrat) (Biermann et al., 2014). En climat nordique, le sel pourrait maintenir l'écoulement du DM à travers le système de traitement, surtout pendant l'hiver, mais l'évaluation de ses effets sur l'efficacité du traitement par des essais de laboratoire et de terrain est cruciale.

## 1.2 Originalité

Les RPB représentent un système de traitement efficace pour le DM faiblement et/ou moyennement contaminé en climat tempéré et semi-aride. Leurs efficacités diminuent avec la diminution de la température de l'eau, ainsi que l'augmentation de la salinité du DM à traiter. À ce jour, l'effet simultané de la basse température et de la forte salinité sur l'efficacité d'un tel traitement est peu connu. Ce projet aborde cette problématique dans le but de trouver les conditions optimales afin d'améliorer l'efficacité des RPB en climat nordique.

### 1.3 Hypothèses

Dans ce contexte, les hypothèses de la présente étude sont les suivantes :

- 1- La caractérisation des matériaux résiduels provenant des sites miniers ainsi que l'évaluation de leur efficacité dans des RPB pour le traitement du DM permettra de sélectionner le mélange réactif le plus efficace dans les conditions testées.
- 2- Le temps de résidence hydraulique (TRH), la température et la qualité du DM (acide/neutre ou salin/non salin) influenceront les mécanismes d'enlèvement des métaux et sulfates ainsi que les propriétés hydrauliques et physico-chimiques des mélanges réactifs dans les RPB.
- 3- La modélisation du transport réactif permet de mieux comprendre les mécanismes impliqués pour le traitement du DM par les RPB en climat nordique et de prédire son efficacité à long terme.

### 1.4 Objectifs

Basé sur ces hypothèses, l'objectif général du présent projet vise à améliorer les connaissances quant à l'influence simultanée de la température et de la salinité sur l'efficacité du traitement passif du DM en climat nordique.

Les sous-objectifs visent à:

- [1] Évaluer l'efficacité de plusieurs mélanges réactifs pour le traitement en RPB du DM à basse température et à forte salinité;
- [2] Évaluer la performance et la stabilité des RPB en fonction de la qualité du DM à traiter et des conditions opératoires imposées (température, salinité et TRH);
- [3] Prédire l'influence de la faible température sur l'efficacité à long terme du traitement passif du DM.

### 1.5 Contenu de la thèse

La thèse est composée de 7 chapitres. Le présent chapitre, introductif, présente le contexte général et la problématique du traitement passif du DM en climat nordique. Cette première partie

présente également l'originalité du projet de thèse ainsi que les hypothèses et les objectifs de l'étude.

Le chapitre 2, rédigé sous forme d'un article publié dans la revue *Minerals Engineering* (2019), présente une revue critique de la littérature récente et pertinente et qui est divisée en trois volets. Le premier volet est consacré à la problématique du DM et son traitement (actif et passif) à faible température. Le deuxième volet aborde le traitement passif du DM en utilisant les RPB et les défis de l'évolution de leur efficacité à faible température et à forte salinité. Quant au troisième volet, il est consacré à une discussion sur comment les résultats de la modélisation du transport réactif pourraient permettre de prédire l'efficacité à long terme des RPB en climat nordique.

Le chapitre 3, présenté sous forme d'un article publié dans la revue *Applied Geochemistry* (2019), traite le premier objectif de la thèse, réalisé par des essais en batch et inclus:

- la caractérisation des matériaux étudiés ainsi que la sélection de la qualité du DM présent sur le site minier du partenaire industriel du projet ;
- l'évaluation de l'efficacité des mélanges réactifs à traiter le DM à faible température et à forte salinité permettant ainsi de sélectionner les plus efficaces d'entre eux.

Le chapitre 4, présenté sous forme d'un article scientifique soumis pour publication potentielle dans la revue *Chemosphere* (2019), répond au second objectif qui discute plus spécifiquement les points suivants:

- l'évaluation de l'efficacité de traitement du DM en système colonne on utilisant les mélanges réactifs les plus performants sélectionnés lors des essais batch;
- le suivi de l'évolution de la conductivité hydraulique en fonction du TRH et de la qualité du DM à traiter;
- la caractérisation des solides récupérés après le démantèlement des réacteurs.

Le chapitre 5 traite l'objectif 3 de la thèse, notamment la prédiction de l'efficacité de traitement du DM par les RPB via une modélisation géochimique en utilisant le code numérique MIN3P.

Le chapitre 6 présente une discussion générale sur les aspects traités dans le cadre de cette étude, à savoir l'effet de la qualité du DM, la température et la salinité sur l'efficacité du traitement passif à court et à long terme.

Le dernier chapitre 7 présente les conclusions ressorties de cette étude ainsi que les principales recommandations pour les travaux de recherche à venir.



Enfin, des informations et des résultats complémentaires à ceux présentés dans les différents chapitres de la thèse sont fournis dans les différentes annexes.

## **1.6 Organisation de la thèse**

Cette étude s'articule autour des différentes étapes présentées dans la figure 1.2 afin d'évaluer l'efficacité du RPB en climat nordique. En effet, une première étape du projet, présentée dans le chapitre 2, a consisté en une revue exhaustive de la littérature récente et pertinente sur le sujet afin de ressortir les besoins de la recherche sur les différents volets de la thèse. Cette revue critique recense les principaux paramètres et processus qui influencent la qualité du DM formé ainsi que l'efficacité de son traitement en climat nordique. Une attention particulière a été portée aux défis du traitement passif, en particulier au moyen des RPB, à savoir la température, la salinité et le niveau de contamination du DM. La modélisation de transport réactif utilisée pour prédire l'efficacité à long terme du traitement du DM a été également prise en compte. Étant donné que ce projet a été réalisé en partenariat avec le site minier Raglan (partenaire industriel du projet), la deuxième étape de cette étude était de sélectionner la qualité représentative du DMA et du DMN à traiter, ainsi que des matières premières, disponibles sur le site et à proximité, qui pourraient être utilisées pour les RPB. Une fois les matériaux constituant les mélanges réactifs des RPB ont été échantillonnés, une caractérisation approfondie en laboratoire a été effectuée. Ensuite, la troisième étape a visé de sélectionner les conditions optimales pour le traitement du DM en conditions nordiques. Cela a consisté à progresser de la plus petite échelle vers la plus grande. En premier lieu, une série d'essais en batch (sans écoulement) a été réalisée dans des bocal de 2 L. Au total 20 réacteurs ont été montés pour tester deux types de DM (DMA et DMN) avec deux salinités (0 et 25 mg/L) et deux températures (22 et 5°C) différentes.

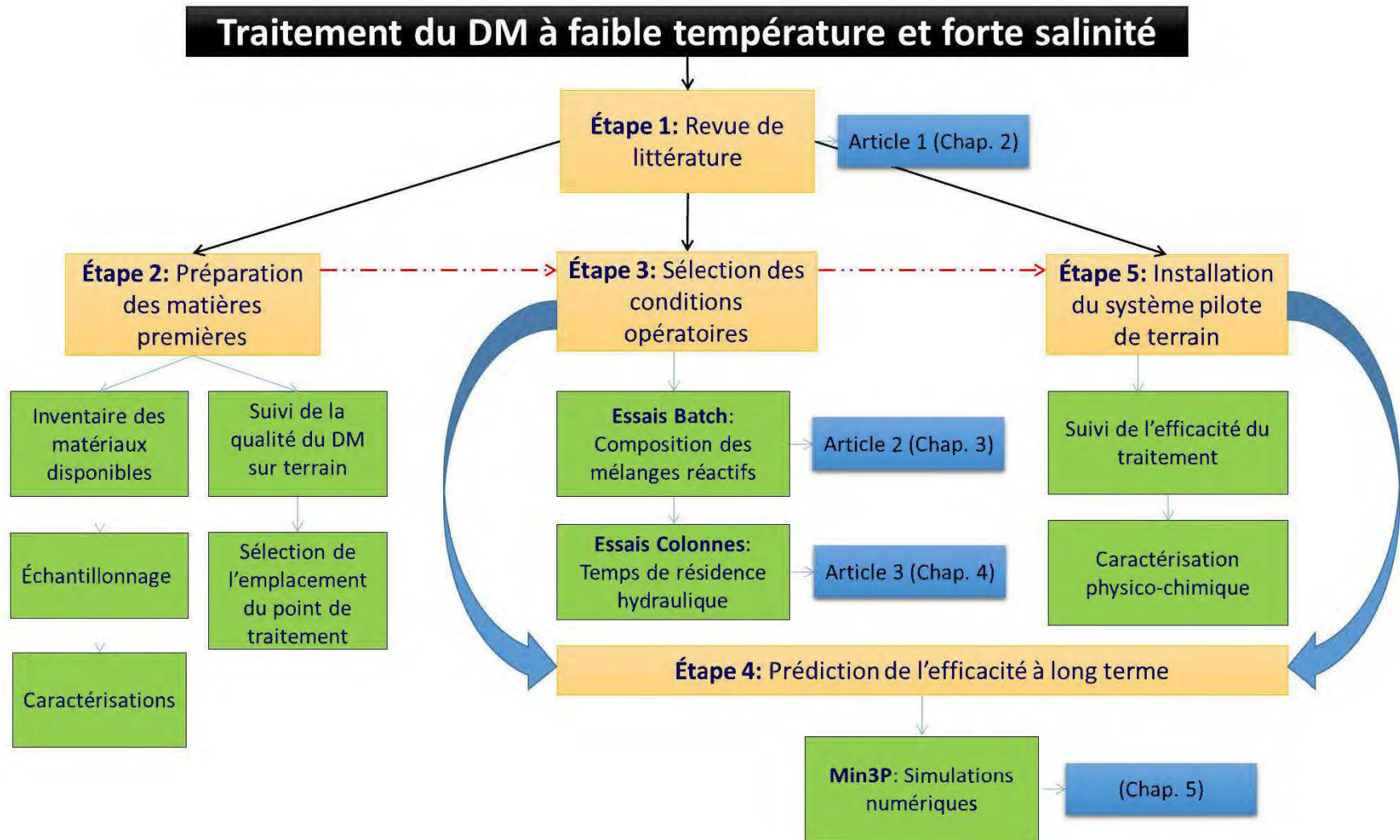


Figure 1.2 Étapes et méthodologie du travail de recherche

Cette étape, présentée dans le chapitre 3, a permis de sélectionner le mélange réactif le plus performant pour chaque qualité du DM testé. Ensuite, des RPB de type colonnes ont été mis en place avec des mélanges semblables à ceux qui ont été sélectionnés lors des essais batch. Huit colonnes, d'environ 11 L et en conditions de température contrôlées, ont été exploitées à des TRH de 2,5 et 5 jours, pour le DMA, et de 0,5 et 1 jour, pour le DMN, en écoulement vertical ascendant, durant 8 mois. Cette étude, présentée dans le chapitre 4, a permis de sélectionner le meilleur TRH pour chaque type de DM traité et d'évaluer la performance hydraulique des mélanges réactifs utilisés dans les conditions nordiques. L'ensemble des données obtenues au laboratoire a été utilisé, durant la quatrième étape du projet, pour le paramétrage d'une série de simulations numériques. Ceci a fait l'objet du chapitre 5 et a permis de mieux comprendre les mécanismes de traitement impliqués et d'évaluer l'efficacité ainsi que la stabilité du système à long terme. Des essais pilotes sur terrain (travaux d'une maîtrise-étape 5) sont en cours sur le site de la mine Raglan afin de valider les scénarios de traitement et de comparer l'effet d'échelle en conditions réelles.

## CHAPITRE 2 REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE

### ARTICLE 1 - PERFORMANCE OF PASSIVE SYSTEMS FOR MINE DRAINAGE TREATMENT AT LOW TEMPERATURE AND HIGH SALINITY: A REVIEW<sup>1</sup>

Ce premier chapitre a été publié en février 2019 dans la revue *Minerals Engineering*.

#### 2.1 Résumé

Les systèmes passifs représentent une technologie efficace et prometteuse pour le traitement du drainage minier (DM) faiblement ou moyennement contaminé dans les climats tempérés et/ou semi-arides. Cependant, leurs performances sont peu connues en climats nordiques, caractérisés par de faibles températures (<4°C) et, souvent, par des salinités élevées (jusqu'à 20 g/L), en plus d'une qualité très variable du DM. Cet article passe en revue les principaux paramètres et processus qui influencent la qualité du DM formé ainsi que la performance du traitement passif en climat nordique. Les travaux de recherche montrent que les mécanismes d'enlèvement des métaux dépendent fortement de la qualité du DM et du système du traitement passif sélectionné. Pour le traitement du drainage minier acide (DMA), les métaux peuvent être enlevés principalement par précipitation sous forme d'oxy-hydroxydes, de carbonates ou de sulfures, et par co-précipitation, essentiellement avec des oxy-hydroxydes de fer. Pour le traitement du drainage minier neutre (DMN), la sorption est le principal mécanisme sur lequel repose la plupart des systèmes passifs. Pour le DMA et le DMN, les sulfates peuvent être enlevés par précipitation, réduction ou sorption. Les principaux facteurs tels que la basse température, le niveau de contamination et la salinité du DM sont mis en évidence dans cette étude à cause de leurs importants effets sur l'efficacité du traitement des systèmes passifs, en particulier les réacteurs

---

<sup>1</sup> Ben Ali, H.E., Neculita, C.M., Molson, J.W., Maqsood, A., Zagury, G.J., 2019. Performance of passive systems for mine drainage treatment at low temperature and high salinity: A review. *Minerals Engineering*, 134, 325-344.

passifs biochimiques (RPB). En effet, les basses températures diminuent généralement l'efficacité d'enlèvement des métaux et des sulfates. Cette diminution est de plus de 50 % lorsque la température varie de 22°C à 2°C. Cette étude traite également l'effet du niveau de la contamination du DM sur l'efficacité des RPB. L'effet de la forte salinité, et son potentiel d'amélioration ou de diminution de l'enlèvement des métaux et des sulfates selon les ions majeurs présents, est ensuite discuté. Les modèles de transport réactif utilisés pour prédire l'efficacité à long terme du traitement du DM sont également pris en compte. La faible température et la forte salinité semblent être des paramètres importants qui affectent la performance de traitement du DM dans les climats froids, mais qui ont généralement été étudiés séparément. D'autres études sont nécessaires pour évaluer l'effet simultané de ces paramètres sur la performance des RPB.

**Mots-clés:** Drainage minier acide, Drainage minier neutre, Réacteur passif biochimique, Modélisation du transport réactif, Climats froids, Salinité, Température.

## 2.2 Abstract

Passive systems are an effective and promising technology for treatment of moderately-contaminated mine drainage (MD) under temperate and/or semi-arid climates. However, ensuring performance of passive treatment is challenging in northern climates, which are characterized by low temperatures (<5°C) and often high salinities (up to 20 g/L), in addition to the highly variable MD quality. This paper reviews the principal parameters and processes that influence the quality of MD and the performance of passive treatment of MD in cold climates. A literature review shows that metal removal mechanisms depend strongly on the MD quality and on the chosen passive treatment system. For acid mine drainage (AMD) treatment, metals can be removed mainly by precipitation as oxy-hydroxides, carbonates or sulfides, and by co-precipitation, primarily with iron oxy-hydroxides. For treatment of neutral mine drainage (NMD), sorption is the main mechanism on which most passive systems rely. For both AMD and NMD, sulfates can be removed by precipitation, biological reduction using sulfate reducing conditions or sorption. Major factors such as low temperature, contamination level and salinity that affect treatment performance of passive systems, especially passive biochemical reactors (PBRs), are highlighted. Low temperatures generally decrease metal and sulfate removal efficiency, with efficiency decreasing by over 50% when the temperature drops from 22°C to 2°C. This review also discuss

the effect of MD contamination level on PBR efficiency. The effect of high salinity, with its potential to increase or decrease metal and sulfate removal depending on the major ions present, is then discussed. Reactive transport models used to predict long-term MD treatment efficiency is also considered. Low temperature and high salinity seem to be important parameters that jointly affect MD treatment performance in cold climates but unfortunately have usually been studied separately. Further studies are needed to evaluate the simultaneous combined effect of these parameters on the performance of PBRs.

**Keywords:** Acid mine drainage, Neutral mine drainage, Passive biochemical reactor, Reactive transport modelling, Cold climates, Salinity, Temperature.

## 2.3 Introduction

Contaminated effluent, or mine drainage (MD), can be generated from active, closed or abandoned mine sites. Development of sustainable MD treatment technologies and responsible management of mine wastes (either as solids, liquids or gases) represent major problems facing the mining industry. Depending on ore composition, extraction and enrichment methods, as well as mine site conditions, three common types of MD can be defined which can be classified according to their pH: (1) acid mine drainage (AMD), with  $\text{pH} < 6$ , (2) neutral mine drainage (NMD), with pH around neutral ( $6 < \text{pH} < 9$ ), and (3) alkaline or basic mine drainage with  $\text{pH} > 9$  (Nordstrom et al., 2015). When the total dissolved solids (TDS) concentration exceeds 10,000 mg/L, MD is known as saline mine drainage with pH ranging from acidic to alkaline (2-10) (Nordstrom et al., 2015). MD can adversely impact the natural environment for hundreds of years, while metal pollution can extend over tens of kilometers downstream from the mines (Macías et al., 2017; Moodley et al., 2018).

Each mine site is unique in terms of its potential for MD generation. The nature, the magnitude of risk and the feasibility of mitigation options vary from one site to another depending on the nature of the ore and the climatic conditions (MEND, 2014). Understanding the evolution of MD-impacted water quality facilitates the selection of the most appropriate water treatment systems (USEPA, 2014). Several types of MD treatment technologies are available, including active systems (with continuous addition of chemicals or substrates) and passive systems (which favor pseudo-natural processes). Active treatment can be highly effective, but it is costly and often generates significant amounts of sludge, which requires responsible management (Rakotonimaro et al., 2017a). Active systems are extensively used in operating mines but are not considered acceptable for final rehabilitation of closed or abandoned mine sites in Quebec, Canada (MERN, 2017). Passive treatment represents a sustainable alternative, which is mainly used as an effective complement for the reclamation of closed and abandoned mine sites, mostly in temperate and semi-arid regions (Bussière, 2010; Kefeni et al., 2017; Neculita et al., 2007).

Cold climates are challenging in the context of mine drainage because low temperatures can adversely impact the efficiency of passive treatment (Ness et al., 2014). High salinity represents another important challenge that must be considered under such conditions. Salinity is an integrative measure of the concentrations of major ions, including  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$

and  $\text{HCO}_3^-$  (Van Dam et al., 2014), and can also refer to the ionic strength, electrical conductivity (EC) or TDS of water (Banks et al., 1997; Van Dam et al., 2014). High salinity can be (1) naturally present following sulfide oxidation, seawater intrusion at mines near the coasts, or following dewatering of deep mines that encroach on stagnant saline groundwater, (2) build-up from water recycling during mine operations, addition of chemicals during ore flotation or mine effluent treatment, or (3) due to application of de-icing salts (Banks et al., 1997; Feng et al., 2014; Kaushal et al., 2005; Nordstrom et al., 2015).

The effect of salinity on passive treatment systems for MD in arid and temperate climates has been widely discussed. In fact, depending on the nature of the ions which are responsible for high salinity, treatment efficiency has been shown to decrease (Lewis, 2010; Sun et al., 2009; Van Dam et al., 2014; Van den Brand et al., 2015) or increase (Biermann et al., 2014; Kerkar and Loka Bharathi, 2007; Vallero et al., 2004, 2005).

At the same time, the performance of passive treatment systems depends on MD quality. The depletion rate of applied substrates, clogging rates due to biofouling or mineral precipitation, and the mechanisms of metal and sulfate removal, vary widely between AMD and NMD (Henderson and Demond, 2011; Moodley et al., 2018; Skousen et al., 2017; Song et al., 2012).

In this context, the objective of this review is to discuss, using evidence from the literature, the influence of low temperature, high contaminant concentrations, and salinity on treatment system efficiency under cold-climate conditions, with a particular focus on passive biochemical reactors (PBRs). To this end, the state-of-the-art knowledge on MD treatment in cold-climate areas is reviewed. The main treatment methods used in recent years, with a special emphasis on passive treatment, are summarized and the major challenges to be faced are highlighted.

Accordingly, the paper is organized as follows: a review of the occurrence of MD generation under cold-climate conditions is first presented, then a brief introduction is provided on how active and passive methods have been used in such climates for the treatment of MD. Systems under development, either currently in operation or under evaluation, are also presented. The paper then explores the prospective future opportunities that may be available for the treatment of MD in cold climates including case studies of sites characterized by variable contamination levels and/or high salinity, and discusses the potential associated challenges. Finally, the review assesses the importance of the use of reactive transport modelling, based on a large number of



mathematical codes/models, which are widely used to predict long-term MD treatment efficiency of passive systems under site-specific conditions.

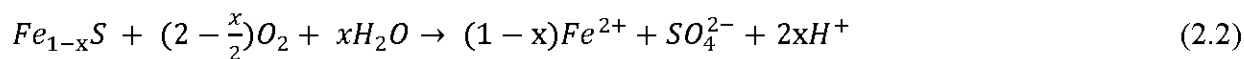
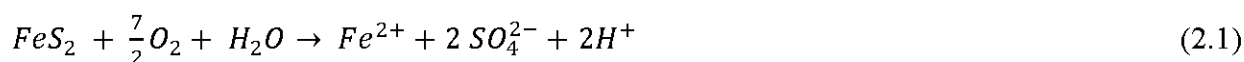
## 2.4 Mine drainage in cold-climate conditions

MD generation depends mainly on the type of sulfide minerals exploited in the mine as well as on the environmental conditions (climate, nature of the soil and bacterial activity). Metals, salinity and acidity (if present) can be treated with various active or passive, chemical or biochemical technologies. In the following subsections, conditions affecting MD generation as well as treatment technologies in cold climates will be thoroughly discussed.

### 2.4.1 Mine drainage generation and characterization

When exposed to air and water, chemically unstable and reactive metal sulfides contained in mine tailings or waste rocks can produce sulfuric acid and release heavy metals through contaminated drainage (Kefeni et al., 2017; Nordstrom et al., 2015). The resulting contaminated water, known as MD, which can be acidic or neutral, commonly shows high and variable concentrations of dissolved metals and sulfates (Calugaru et al., 2018; Kefeni et al., 2017). In this review, the focus will be on AMD and NMD.

The formation of AMD is related to the presence of acid-generating minerals [e.g. metal sulfides such as pyrite ( $FeS_2$ ) (Eq. 2.1) and pyrrhotite ( $FeS$ ) (Eq. 2.2)], expressed respectively as:



and where potential neutralizing minerals are absent or insufficient (e.g. carbonates, silicates) (Parbhakar-Fox and Lottermoser, 2015).

NMD will occur under one or more of the following conditions: (1) if the rock contains non-acid-generating sulfide minerals [e.g. sphalerite ( $ZnS$ ) (Eq. 2.3), galena ( $PbS$ ) (Eq. 2.4), or chalcopyrite ( $CuFeS_2$ ) (Eq. 2.5)], (2) if sufficient carbonates (or other buffer minerals) are present, which can neutralize the acidity produced through sulfide oxidation (Heikkinen et al., 2009), or (3) following remediation of acid-generating wastes, such as using monolayer covers

with an elevated water table on abandoned tailings (e.g. as applied at the Manitou site, QC, Ethier et al., 2018; Maqsoud et al., 2016).



Finally, NMD may also form due to saturation of waste rock sorption sites (after a number of years) leading to flushing or desorption of one or more toxic metals (e.g. Ni) (Plante et al., 2010).

The quality of MD is significantly influenced by the climatic conditions. In cold regions, low temperatures usually slow down the kinetics of biochemical reactions which are responsible for the generation of AMD or NMD together with metal release in water, while freezing conditions reduce the rate of water infiltration and contaminant migration (Boulanger-Martel et al., 2015; Elberling, 2005; Ethier et al., 2012; Gault et al., 2015; Kawaja et al., 2006; MEND, 2006). As an example, oxidation rates of pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) (Eq. 2.1) at the freezing point ( $0^\circ\text{C}$ ) have been shown to decrease by 15% compared to rates observed at  $25^\circ\text{C}$  (Knapp, 1987). It is also worth noting that microbiological activity of *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans*, which are effective catalysts for sulfide-mineral oxidation, have an optimal growth temperature range of  $22\text{--}35^\circ\text{C}$ , leading to lower contamination levels of MD at low temperatures (Sand et al., 1992; Smith et al., 2013). Hence, temperature control is sometimes used as a mitigation technique in cold climates by storing the AMD or NMD generating materials below the freezing point within permafrost (soil at or below the freezing point of water for two or more years) (Elberling, 2001). This approach may not be the best long-term choice because its performance can be compromised by permafrost thaw due to climate warming (Pearce et al., 2011). It was also found that secondary precipitation products (e.g. Fe oxy-hydroxides and gypsum), formed at the surface of sulfide wastes, can reduce the permeability of the tailings and limit the rates of oxygen diffusion and water infiltration (Komnitsas et al., 1995). However, even under freezing conditions, the oxidation rates of sulfides were sensitive to the availability of oxygen (primarily by diffusion through ice) and sulfide oxidation still occurred at temperatures as low as  $-11^\circ\text{C}$  (Elberling, 2005). Therefore, disposal scenarios of reactive mine waste materials in cold-climate areas should not rely exclusively on temperature control but preferably on a combination of both low temperatures and low oxygen availability (Elberling, 2005).

Low temperatures have been shown to promote the formation in MD of metastable sulfur oxyanions known as thiosalts [with the main species being thiosulfate ( $S_2O_3^{2-}$ ), trithionate ( $S_2O_3^{2-}$ ), and tetrathionate ( $S_4O_6^{2-}$ )] (Kuyucak and Yaschyshyn, 2007). Thiosalt stability depends on pH, temperature, and several other chemical and biological conditions, such as the presence of catalysts (e.g. Cu(II) and Fe(III)) and bacteria (e.g. *Thiobacillus* bacteria) (Fahd et al., 2014; Miranda-Trevino et al., 2013). Generally, thiosalts are stable at low temperatures (below 4°C) and within a pH range of 3–8 (Miranda-Trevino et al., 2013). As a result, in cold areas, low temperatures prevent thiosalt oxidation during the winter, but in the warmer seasons, their oxidation can be accelerated as the temperature increases (Kuyucak and Yaschyshyn, 2007). Thiosalts represent a source of delayed acidity which occurs following their oxidation (Kuyucak, 2014). Thus, thiosalt-related acidity can induce metal dissolution from sediments, and is considered the real source of toxicity (Kuyucak, 2014).

In cold areas, under the same climatic conditions (low temperatures and freeze/thaw cycles), MD quality varies significantly from one mine site to another, according to the chemical composition of the tailings and waste rock (Table 2.1). Relative to NMD, AMD is mainly characterized by high metal concentrations (>100 mg/L) and high sulfates (100-5000 mg/L). For highly contaminated AMD, these concentrations are sometimes more than 5 times higher and the pH is lower (pH <3) (Table 2.1). It is also worth noting that NMD can be characterized by high salinity, with high TDS concentrations that exceed 16,000 mg/L (Feng et al., 2014).

## 2.4.2 Mine drainage treatment

The increase of pH (when applicable) and of alkalinity, along with metal and sulfate removal, is a common MD treatment objective, in either temperate or cold climates. Several active and passive treatment technologies (Fig. 2.1) are well known and have been successfully applied to meet these objectives (Johnson and Hallberg, 2005; Skousen et al., 2017; USEPA, 2014). The selection of a treatment technology is a site-specific decision and must account for various parameters including flow rate and water quality, and must consider economic, environmental, regulatory and social factors (Johnson and Hallberg, 2005; Sánchez-Andrea et al., 2014).

Table 2.1 Examples of mine drainage quality documented at mine sites in cold-climate regions

Mine site	Mine drainage source	Average annual temperature (°C)*	pH	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	As <sub>Tot</sub> (g/L)	Ni <sup>2+</sup>	Fe <sub>Tot</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	References
<b>Sherridon, MB, Canada</b>	Tailings pore water	0.5	0.67	1.6	55	0.1	5 × 10 <sup>-2</sup>	1.5 × 10 <sup>-2</sup>	129	280	Moncur et al. (2005)
<b>Heath Steele, NB, Canada</b>	Tailings pore water	4.8	0.8	0.6	6	-	-	-	48	85	Blowes et al. (1991)
<b>Nanisivik, NU, Canada</b>	Tailings pore water	-13.6	2.3	-	0.250	6 × 10 <sup>-4</sup>	-	-	-	29.34	Elberling (2005)
<b>Eagle Plains, YT, Canada</b>	Surface water	-7	3.1	-	-	-	-	-	0.459	3.915	Lacelle et al. (2007)
<b>Cadillac, AB, Canada</b>	Tailings pore water	4	3.45	3 × 10 <sup>-4</sup>	1.3 × 10 <sup>-3</sup>	-	-	3.81 × 10 <sup>-4</sup>	1.3 × 10 <sup>-2</sup>	0.887	Kuyucak et al. (2006)
<b>Lorraine, QC, Canada</b>	Tailings pore water	3.1	3.5	-	2 × 10 <sup>-3</sup>	1 × 10 <sup>-3</sup>	-	-	6.9	150	Genty et al. (2012a)
<b>Nickel Rim, ON, Canada</b>	Tailings impoundment, 1.54 m depth below surface	4.1	5.31	-	4.2 × 10 <sup>-3</sup>	-	-	3 × 10 <sup>-2</sup>	4.436	1.6 × 10 <sup>-2</sup>	Doerr et al. (2005)
<b>Manitou, QC, Canada</b>	Groundwater	4	5.46	-	0.72	-	-	2.72 × 10 <sup>-3</sup>	9.65	22.617	Maqsoud et al. (2016)
<b>Keno Hill Silver, YT, Canada</b>	Groundwater	5	7.3	-	8.6 × 10 <sup>-4</sup>	12 × 10 <sup>-6</sup>	36 × 10 <sup>-6</sup>	-	0.0196	0.426	Nielsen et al. (2018a)

\* Average values for the year 2013 (Government of Canada, 2008)

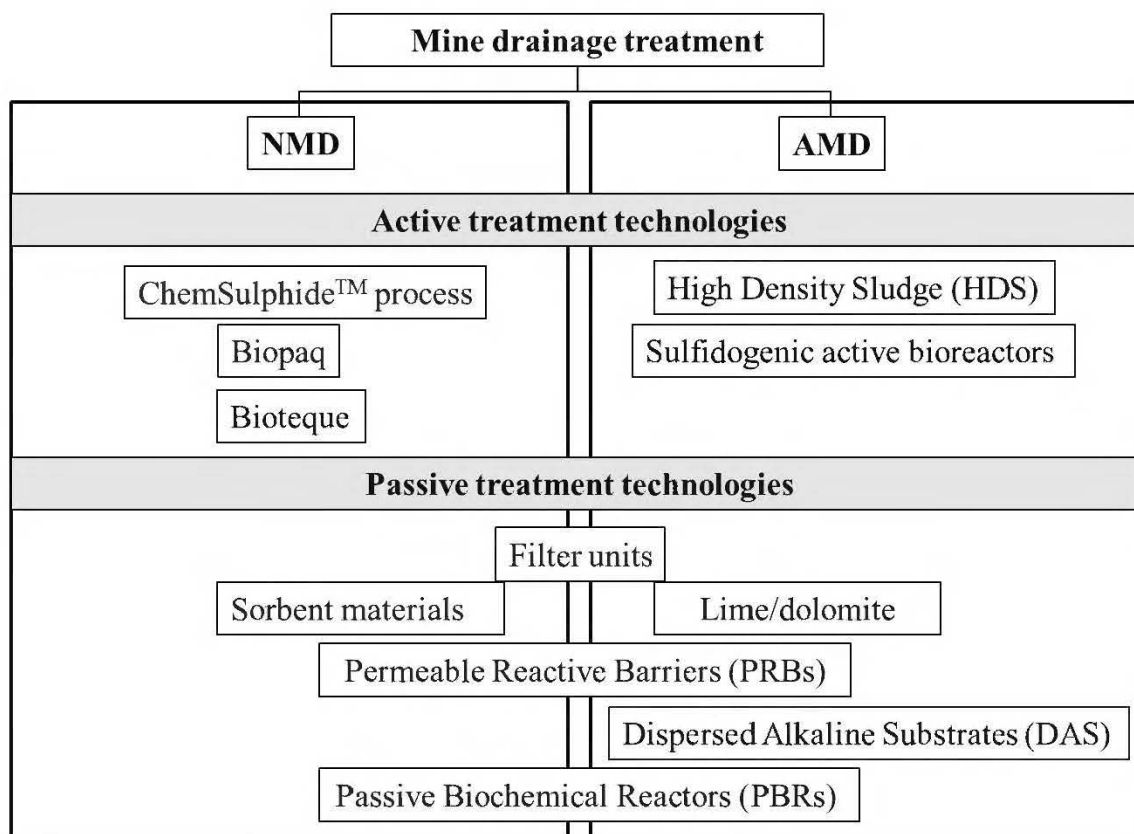


Figure 2.1 Efficient technologies for AMD and NMD treatment in cold-climate conditions

#### 2.4.2.1 Active treatment technologies

Under temperate climate conditions, active technologies, both chemical and biological, are usually efficient for AMD/NMD treatment during the operating phase of a mine (Johnson and Hallberg, 2005). The downside of chemical active treatment includes the production of sometimes large amounts of metal-rich sludge that needs to be responsibly managed (Johnson, 2006; Rakotonimaro et al., 2017a), whereas biologically active systems produce less waste.

An example of a common and extensively used chemical technology is the use of high density sludge (HDS), which is usually acknowledged as the preferred method for MD treatment with high contaminant loads. The HDS process is based on the addition of a neutralizing reagent (e.g. calcium oxide, sodium hydroxide) to raise the pH and precipitate the metals in a sludge, which is partially recirculated as a seed for further metal precipitation or is disposed of in tailings ponds. Application of the HDS process has been successful at numerous mine sites which had been operating in relatively cold climates, including the Doyon Mine, QC (Mbonimpa et al., 2016),

the Sullivan Mine of Cominco Ltd. near Kimberley, BC, and at the Heath Steele Mines in NB (Murdock et al., 1994).

Another example of an active chemical process is the ChemSulphide<sup>TM</sup> process, which consists of the addition of a sulfide reagent (e.g. NaHS or Na<sub>2</sub>S) that precipitates dissolved metals in MD as metal sulfides. Examples of the use of this process in cold-climate mines include the Raglan Mine, QC, Canada, for Ni removal (Wang et al., 2013) and the Wellington-Oro Mine, CO, USA, for Zn and Cd removal (Mujuru and Mutanga, 2016). In addition, examples of biologically active treatments include the “BIOPAQ ®” systems, designed and operated by the Dutch company Paques (Johnson and Hallberg, 2005) and the “Bioteque” systems, designed and operated by the Canadian company BQE Water Inc. (Consigny et al., 2015; Littlejohn et al., 2015). These biologically active approaches require the addition of an organic (e.g. ethanol or acetate) or inorganic (e.g. hydrogen) electron donor, with elemental sulfur or sulfate acting as the electron acceptor during sulfidogenesis. The treatment principle relies on sulfate-reducing bacteria (SRB) for conversion of sulfur/sulfate to hydrogen sulfide by non-assimilatory metabolism (Odom et al., 2013). The soluble sulfides then precipitate metals in the form of metal sulfides or, if hydrogen sulfide is present in excess, will be converted into S<sup>0</sup> by sulfur-oxidizing bacteria. More recently, similar systems have been developed for operation at acidic pH (pH~ 2) using sulfidogenic active bioreactors fed with a glycerol substrate (Deng et al., 2016; Hedrich and Johnson, 2012; Johnson, 2013; Panda et al., 2016; Sánchez-Andrea et al., 2014; Santos and Johnson, 2017). Sulfidogenic bioreactors rely on controlled biosulfidogenesis, using recently-developed consortia of acidophilic SRB to raise the pH and selectively recover dissolved metal contaminants (Johnson, 2013). Nonetheless, the slow kinetics of the biological processes is challenging and limits the use of these bioreactors for treatment at high flow rates. Hence, when operating at low temperature, heating of the contaminated water might be necessary (Vincent et al., 2016).

To conclude, both active biological and chemical technologies can be used to treat MD in cold climates providing that they are able to meet environmental and social regulatory criteria. Nevertheless, the choice of a specific technology essentially depends on the operating costs, including water heating and installation costs for biological treatment versus costs of commercially available reagents in chemical approaches.

### **2.4.2.2 Passive treatment technologies**

Passive treatment has progressively evolved from research stages to implementation of large-scale systems, at hundreds of mine sites throughout the world (Clyde et al., 2016; Genty et al., 2016; Jamil, 2013; Johnson and Hallberg, 2005; Neculita et al., 2007; Sánchez-Andrea et al., 2014; Wolkersdorfer and Qonya, 2017). Research and experience has shown that these technologies are best used as a complementary process essential to successful reclamation. They can be used together with conventional MD prevention techniques (e.g. Covers with Capillary Barrier Effects (CCBEs), or soil and/or geosynthetic covers) (Bussière, 2010; Peppas et al., 2000). The choice of a specific passive treatment system is essentially related to MD quality. For NMD treatment, only a few studies at laboratory and pilot scales have been performed, with synthetic and real effluents (Calugaru et al., 2016, 2017, 2018; Jones et al., 2015; Trumm and Pope, 2015). Metal removal mechanisms primarily depend on iron concentrations in the MD, i.e. a low concentration (<0.5 mg/L) favours the sorption mechanism (Calugaru et al., 2017; Jones et al., 2015; Mayes et al., 2009), whereas at high Fe concentrations (>200 mg/L) metal removal by precipitation/co-precipitation with oxy-hydroxides is dominant (Burrows et al., 2017; Trumm and Pope, 2015). Passive systems are better known for AMD treatment. Several systems have been developed in which the treatment is based on naturally-occurring chemical and biological processes. The main removal mechanisms for metals are precipitation, co-precipitation and sorption (e.g. onto organic materials or metal oxides) (Skousen et al., 2017).

In general, passive treatment technologies can be classified as physicochemical or biochemical types. Some of the most commonly applied passive technologies, such as filter units, permeable reactive barriers (PRBs), dispersed alkaline substrates (DAS) and PBRs will be briefly discussed in this review in order to evaluate their performance for MD treatment in cold climates.

#### **2.4.2.2.1 Chemical/physical systems**

Chemical/physical systems contain one or more filter units that allow MD treatment with different metal removal mechanisms such as adsorption, ion exchange and precipitation. Depending on the characteristics of the MD, a wide variety of filter materials can be applied. In general, for AMD treatment, the best filter materials are those with neutralization capabilities (e.g. lime, dolomite, fly ash, chitin and steel slag materials). Materials without neutralization capability (e.g. peat, zeolites and activated carbon) are not usually effective under acidic

conditions due to protonation of their surface groups (Westholm et al., 2014). Some common filter unit materials will be discussed below.

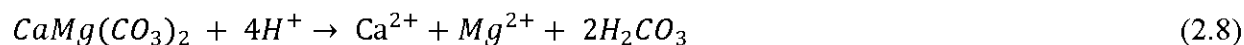
### **Limestone/dolomite drains**

Abiotic limestone/dolomite drains, either aerobic or anaerobic, represent a widely-used passive approach for MD treatment. During MD flow in these types of systems, the limestone dissolves which increases the pH and alkalinity, resulting in a decrease of metal concentrations through oxidation, hydrolysis, and precipitation (Iii and Trahan, 1999). Limestone/dolomite drains can also be used to partially treat sulfate in the MD, either by gypsum [ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] precipitation (Eq. 2.6) (at initial concentrations of sulfate and calcium above 1800 mg/L and 500 mg/L, respectively) or by sulfate sorption on the limestone surface (at lower sulfate concentrations) (Fernando et al., 2018; Silva et al., 2012).



These systems are usually efficient, providing that the inlet Fe (III) and Al (III) concentrations are less than 2 mg/L (Skousen et al., 2017).

Abiotic passive treatment systems are moderately temperature-dependent and can be used under cold-climate conditions. In fact, low temperatures favour dissolution of carbonates [calcite [ $\text{CaCO}_3$ ] (Eq. 2.7) and dolomite [ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ] (Eq. 2.8)] (Sun et al., 2009) which can be efficient for increasing pH up to 6.5, according to the following reactions:



This allows the removal of trivalent metals such as  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Al}^{3+}$  but might not be appropriate for treatments designed to produce higher pH (Ayora et al., 2013; Fernando et al., 2018; Nieto et al., 2013). Typically, calcite-rich limestone is used in these drains due to faster dissolution of calcite versus dolomite, another widely available carbonate (Busenberg and Plummer, 1982). However, the armoring of limestone by gypsum accumulation, at high sulfate and calcium concentrations in the feed water, reduces its effectiveness and decreases the porosity and permeability of the neutralizing material. In order to delay the formation of a gypsum coating, dolomite seems a good alternative. Dolomite releases only 1 mole of  $\text{Ca}^{2+}$  for every 4 moles of  $\text{H}^+$  consumed (Eq. 2.8) and thus twice as much  $\text{H}^+$  can be neutralized relative to calcite (Eq. 2.7), before the solution



becomes gypsum-saturated, since  $\text{MgSO}_4$  is quite soluble (Huminicki and Rimstidt, 2008). Therefore, dolomite can be a cost-effective alternative to limestone, especially for the treatment of AMD with a high sulfate content where gypsum formation could be an issue. Some studies have found that, after one month of gypsum growth, uncoated dolomite is more efficient than coated calcite (Genty et al., 2012a; Huminicki and Rimstidt, 2008).

The efficiency of limestone/dolomite drains is strongly influenced by MD quality (Potvin, 2009; Robador et al., 2009). High concentrations of sulfates and dissolved metals (especially  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Al}^{3+}$ ) strongly decrease the performance of these systems because of the formation of iron and/or aluminum precipitates that may coat the limestone or dolomite (Genty et al., 2012a). Therefore, limestone/dolomite drains could be an option for MD treatment in cold climates, at low metal and sulfate concentrations. For highly contaminated MD, this approach could be used as a polishing step in a multi-unit treatment system.

### **Sorbent materials**

Several sorption materials have been used for the treatment of MD in general and NMD in particular. In fact, alkaline and non-alkaline materials are often used for the removal of metals contained in NMD. Their efficiency generally depends on the nature of the effluent (pH, metal concentration, type of ion treated, etc.), the physicochemical characteristics of the materials ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$  (point of zero charge), grain-size distribution, porosity, specific surface area, cation exchange capacity, types of functional groups present, etc.) and environmental conditions (temperature, oxidation-reduction potential) (Bakatula et al., 2018; Cha et al., 2016; Kurniawan et al., 2006; Lakshmipathy and Sarada, 2013). The effectiveness of some adsorbent materials can be improved by chemical/physical structure modifications (e.g. pyrolysis; alkaline fusion; chemical activation with oxidants, acids, or bases; grafting of metal or organic functional groups) (Calugaru et al., 2018). In fact, the modified materials show a better sorption capacity and a lower metal leachability compared to the raw materials. However, modification of some alkaline materials such as wood ash may increase the pH of the NMD after its treatment ( $\text{pH} > 12$ ). In some cases, the pH of the final effluent could even exceed the legally allowed limits and would require treatment (Calugaru et al., 2017). Some studies have also shown that the effluent temperature can have little or no influence on metal sorption by modified materials. Indeed, some authors have shown that a temperature decrease from  $23^\circ\text{C}$  to  $5^\circ\text{C}$  decreased the sorption

efficiency of natural peat but not that of peat modified with HCl for the removal of Sb, As and Ni (Gogoi et al., 2017). It has also been shown that a temperature decrease from 40°C to 10°C causes an increase of  $Mn^{2+}$  adsorption on lignite (Mohan and Chander, 2006). Therefore, an adequate choice of the sorbent material according to the nature of the contaminants and environmental conditions is essential to improve metal removal. However, these systems may have limited effectiveness in the long term, especially for heavy contamination, because of saturation of sorption sites of the materials used.

#### 2.4.2.2.2 Biochemical systems

Biochemical systems are generally composed of sources of SRB, organic matter, a neutralizing agent, and a structuring agent. The metal removal mechanisms that can occur in biochemical systems are sorption, ion exchange, precipitation and co-precipitation. The precipitation of metals in the form of sulfides represents the preferred mechanism and involves two stages (Blowes et al., 2000; Neculita et al., 2007):

*Production of soluble sulfides:*



*Precipitation of metals:*



where  $CH_2O$  and  $Me^{2+}$  represent short-chain organic carbon molecules and dissolved divalent metals, respectively. As a result, the alkalinity increases due to substrate oxidation (Eq. 2.9). The soluble sulfide products will precipitate as metal sulfides (Eq. 2.10). Metals can also precipitate in the form of oxy-hydroxides and carbonates.

Several biochemical systems can be used depending on operating conditions and site characteristics, some of which will be discussed below.

#### Permeable reactive barriers

PRBs are a well-established treatment approach for metals and sulfate in MD (Blowes et al., 2000). They are a relatively simple remediation technology in which a zone of semi-permeable reactive media is placed within the flow path of a contaminant plume. As the plume moves through the media, the contaminants are either immobilized or transformed into nontoxic

products through physical, chemical, or microbiological reactions or combinations thereof (Karri et al., 2005). PRBs have also often been shown to successfully treat effluent contaminated by metals and trace elements (e.g. As, Cd, Co, Cr, Hg, Ni, Se, U and Zn) (Bartzas et al., 2006; Faisal et al., 2018; Herbert, 2003; Huang et al., 2017; Lee et al., 2016; Obiri-Nyarko et al., 2014; Shabalala et al., 2017; Wilkin and McNeil, 2003).

Zero-valent iron (ZVI) is a component of the reactive medium in many PRBs both in laboratory studies and field applications (Faisal et al., 2018; Huang et al., 2017). Its reductive properties and the sorption capacity of the subsequently formed iron oxides are used for heavy metal removal as less-soluble forms through changes in its oxidation state and/or by adsorption (Geng et al., 2009; Suponik, 2015).

PRBs may also be comprised of a reactive mixture that combines organic carbon and granular ZVI (Guo and Blowes, 2009; Lindsay et al., 2008). The ZVI could contribute to sulfate reduction by generating  $H_2$  (g), in addition to Fe (II) and  $OH^-$ , under anaerobic conditions:



Molecular  $H_2$  is then utilized by autotrophic SRB, such as *Desulfobacter hydrogenophilus*, as an electron donor for sulfate reduction (Karri et al., 2005):



Several studies for effluent/MD treatment have used ZVI-PRBs with and without an organic carbon substrate (Table 2.2). The results showed that when ZVI is used alone, good metal removal efficiencies have been found (depending on the initial concentrations), however, no/low sulfate reduction had also occurred, which could be explained by an insufficient quantity of autotrophic SRB. The composite barriers that contain organic and inorganic reactive materials (e.g. ZVI,  $S^0$ ) sustained higher sulfate reduction, metal removal and acid neutralization rates for a longer period of time than the organic carbon reactive mixture (Guo and Blowes, 2009; Jeon et al., 2014; Komnitsas et al., 2016). An increase of 15% in sulfate reduction rates was observed for a reactive mixture containing 5-10% ZVI as compared to an organic carbon control (0% ZVI) (Lindsay et al., 2008).

Table 2.2 Case studies of MD treatment by ZVI-PRBs with or without organic carbon in the reactive mixture

Mixture of PRBs	Operating conditions	Influent quality	Effluent quality (pH and % of metals-removal)	References
<b>ZVI alone</b>				
<b>Peerless ZVI</b>	Batch systems 450h of reaction Solid/liquid=10g/44 mL Temperature =22±1°C	pH 2.3; 11300 mg/L $SO_4^{2-}$ ; 154 mg/L Fe(III); 126 mg/L Al(III) 60 mg/L Zn; 4.6 mg/L Ni; 61 mg/L Cu; 5 mg/L Cd; 18 mg/L Mn	pH 6; 20% $SO_4^{2-}$ ; 8% Fe(III); >99% Al(III); >99% Zn, Ni, Cu, Cd; leaching of Mn	Wilkin and McNeil (2003)
<b>Peerless ZVI</b>	Batch systems 450h of reaction Solid/liquid=10 g / 44 mL Temperature= 22±1°C	pH 3.5; 9950 mg/L $SO_4^{2-}$ ; 1.3 mg/L Al(III); 64 mg/L Zn; 4.4 mg/L Ni; 17 mg/L Mn; 61 mg/L Cu; 4.9 mg/L Cd	pH 10; < 4% $SO_4^{2-}$ ; 97% Al(III); >99% Zn, Ni, Mn, Cu, Cd	Wilkin and McNeil (2003)
<b>nZVI (NANOFER 25S): (particles are coated by polyacrylic acid and <math>Fe^0</math> content is about 70%)</b>	Batch systems 10 days of reaction; agitated on a revolving shaker (0.5 rpm) Solid/liquid=1 g/L Laboratory temperature	pH 1.83; 12600 mg/L $SO_4^{2-}$ ; 1810 mg/L Al; 0.282 mg/L Be; 0.157 mg/L Cd; 8.1m g/L Ni; 5.18mg/L Cr; 19.32 mg/L U; 0.725 mg/L Cu Previous solution after 5 times dilution	pH 4; 2-5% $SO_4^{2-}$ ; >99% Al; 30% Be; <detection limit Cd pH 5; 2-5% $SO_4^{2-}$ ; 7.5% Al; 30% Be; <detection limit Cd; 88% Ni; 1.5% Cr; 23% U; 15% Cu	Klimkova et al. (2011)
<b>• 5% Peerless ZVI; • 95 % Potters industries Inc. ballotini ground glass 25–40 US sieve (0.4–0.7 mm).</b>	Darcy boxes 1kg of reactive mixture, effluent was added in approximately to make one centimetre layers above the mixture. The flow rate 18.1 mL/min 42 freeze–thaw cycles:1 cycle/week: (3days 10°C, 4 days -12°C)	pH 2 12.8 mg/L Cu 13.2 mg/L Zn	pH 5.5 >97% Cu >98% Zn	Statham et al. (2015)
<b>• 50% ZVI • 2 % Inoculum • 16% Limestone • 32% Silica sand</b>	Batch systems 60 days of reaction Solid/liquid=150 g / 850 mL Laboratory temperature	pH 4.5- 4.8; 3600 mg/L $SO_4^{2-}$ ; 750 mg/L Fe; 100 mg/L Zn; 15 mg/L Ni; 20 mg/L Mn; 10 mg/L Cd; 5 mg/L Co	pH 7.32; 0% $SO_4^{2-}$ ; 31.3% Fe ; <98.2% Zn; >99% Ni; 20-28.3% Mn; >99% Cd; <76.7% Co	Lindsay et al. (2008)

Table 2.2 Case studies of MD treatment by ZVI-PRBs with or without organic carbon in the reactive mixture (continued)

Mixture of PRBs	Operating conditions	Influent quality	Effluent quality (pH and % of metals- sulfate removal)	References
<b>ZVI and organic carbon mixture</b>				
<ul style="list-style-type: none"> <li>• (0-5-10)% ZVI</li> <li>• (50-45-40)% Organic carbon</li> <li>• 2% Inoculum</li> <li>• 16% Limestone</li> <li>• 32% Silica sand</li> </ul>	Batch systems 60 days of reaction Solid/liquid=150 g / 850 mL Laboratory temperature	pH 4.5- 4.8; 3600 mg/L $SO_4^{2-}$ ; 750 mg/L Fe; 100 mg/L Zn; 15 Ni; 20 mg/L Mn; 10 mg/L Cd; 5 mg/L Co	pH 6.38-6.87; >95% $SO_4^{2-}$ ; 97.6-95.4% Fe; >99% Zn; >99% Ni 89.9%-90.6% Mn; >99% Cd; >99% Co  Remark: the $SO_4^{2-}$ reduction rate is 15% greater when 5-10% ZVI is incorporated into the mixture	Lindsay et al. (2008)
<ul style="list-style-type: none"> <li>• 10% ZVI</li> <li>• 20% Organic carbon</li> <li>• 10% Limestone</li> <li>• 60% Sand and gravel</li> </ul>	Column systems Flow rate= 62 mL/d Column stopped after 9 months 65 PVs Laboratory temperature	pH 6; 380 mg/L $SO_4^{2-}$ ; 5 mg/L As; 0.5 mg/L Sb; 191 mg/L Ca	pH 7.5-9; 50% $SO_4^{2-}$ ; 60%-70% Ca Remark: in the same column without ZVI (30% organic carbon; 70% sand and gravel): the $SO_4^{2-}$ reduction rate is less important, after 30 PVs no removal was observed, augmentation of iron concentration in the effluent.	Guo and Blowes (2009)
<ul style="list-style-type: none"> <li>• 40% Peat,</li> <li>• 10% ZVI filings</li> <li>• 1.2% Limestone</li> <li>• 49% Gravel</li> </ul>	Column systems HRT= 3.9 days 550 days Laboratory temperature	pH 4.2-4.6; 1000-4750 mg/L $SO_4^{2-}$ ; >45 mg/L Al; 2.5 mg/L Zn, 3.5 mg/L Co; 2-1 mg/L Ni; <1 mg/L Fe	pH 7.5-9; 80-95% $SO_4^{2-}$ ; <detection limit Al, Zn and Co; >99% Ni; Fe <1 mg/L Remark: in the same column with 20% ZVI and 30% peat, similar results are obtained until 194 days In the same column without ZVI (49% peat, 2.3% lime, 1% limestone, 48% gravel), the $SO_4^{2-}$ reduction rate is less important, augmentation of iron concentration in the effluent (4-5 mg/L Fe)	Jeen et al. (2014)

The better observed performance with ZVI was due to  $H_2$  supplied from ZVI oxidation (Eq. 2.11) which is considered as an electron donor for autotrophic SRB (Guo and Blowes, 2009; Lindsay et al., 2008; Xu et al., 2017). This guarantees more available organic carbon for heterotrophic SRB and can be considered as an alternative to improve the PRB's long-term efficiency (Guo and Blowes, 2009; Xu et al., 2017).

However, gas production (e.g.  $H_2$  and  $N_2$ ) and formation of solids (e.g. precipitation of sulfides, oxy-hydroxides, and carbonates) could affect the long-term performance of ZVI- organic-carbon based PRB systems by clogging the pore space or coating the reactive materials (Guo and Blowes, 2009; Henderson and Demond, 2011; Obiri-Nyarko et al., 2014). Hence, to provide long-term efficiency and stability in the system, it is necessary to evaluate its capacity to maintain sufficient permeability and hydraulic conductivity between the contaminant plume and the reactive treatment zone.

A major challenge facing the development of PRB technology for MD remediation is the selection of ZVI grain size and its relative proportion in the reactive media. Nano-ZVI has shown more advantages for contaminant removal compared to ZVI having a larger grain size, such as micro-ZVI (Comba et al., 2011), because of a larger reactive surface area. However, nano-ZVI particles (even though their fate in the environment cannot be reliably assessed) can induce toxicity by inhibition of microbial activity such as expressed by SRB populations (Kumar et al., 2014).

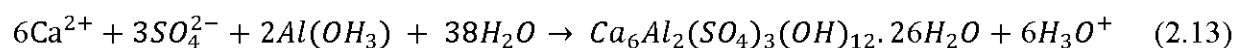
As previously mentioned, MD quality significantly influences system efficiency. For example, when the pH is very low, the ionic strength as well as the contaminant concentrations are high which requires a higher proportion of ZVI in the reactive mixture to improve metal removal efficiency. However, this has the disadvantage of leaching more  $Fe^{2+}$  at the outlet of the treatment system (Suponik et al., 2015).

In cold-climate conditions, freeze/thaw cycles can modify the hydraulic retention time (HRT) in PRB systems using ZVI. Some studies have shown a HRT decrease of 15-18% after only the first freeze/thaw cycle, remaining constant thereafter (Statham et al., 2015). This decrease of HRT can be associated with a reduction in the porous medium porosity. In the Statham et al. (2015) study, for example, a high removal efficiency of contaminants ( $Cu^{2+}$  and  $Zn^{2+}$ ) by PRBs was maintained (>95%) during flow coupled with freeze/thaw cycling.

A combination of ZVI and a reactive organic mixture remains an alternative for MD treatment using PRBs, especially for moderate contamination levels, although their efficiency is poorly known in cold climates and more research is needed (Statham et al., 2016).

### **Dispersed alkaline substrates**

A new biochemical approach referred to as DAS has been developed over the last 10 years (Ayora et al., 2013; Caraballo et al., 2011; Macías et al., 2012, 2017; Nieto et al., 2013; Rakotonimaro et al., 2016, 2017b, 2018; Rötting et al., 2008; Torres et al., 2018). DAS systems consist of a mixture of fine-grained neutralizing material (limestone or caustic magnesia) and a coarse inert matrix, such as wood shavings. The main improvements of DAS systems (compared to limestone/dolomite drains) are the high dissolution rates of the small grains of neutralizing materials that occur before passivation of the substrate by the formation of gypsum, as well as improved hydraulic parameters, such as high porosity and permeability (Ayora et al., 2013; Nieto et al., 2013). DAS-limestone systems seem appropriate for trivalent metal removal, whereas the use of caustic magnesia in a DAS-magnesia system allows increasing the pH to 8.5-10 which, consequently, seems efficient at removing divalent metals, such as  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  (Ayora et al., 2013). Compared to DAS-limestone, DAS-dolomite or fly ash systems could possibly avoid gypsum supersaturation. Fly ash has a capacity to precipitate sulfates as ettringite [ $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ] (Eq. 2.12), expressed as:



which might prove useful to DAS systems (Huminicki and Rimstidt, 2008; Potgieter-Vermaak et al., 2006).

Other benefits of dolomite and fly ash relative to limestone include easy handling, formation of high-density sludge, more efficient pH control, and avoiding excess use of neutralising agent (Genty et al., 2012b; Potgieter-Vermaak et al., 2006). Using two successive DAS systems consisting of limestone and barium carbonate dispersed in a porous inert matrix of wood shavings, Torres et al. (2018) showed successful treatment with quality parameters of the outflowing water falling within the required values for drinking water standards.

When treating AMD characterized by high concentrations of dissolved metals and sulfates, DAS systems have shown a limited effectiveness and/or life span if used alone (single stage treatment)

(Rötting et al., 2008). For this reason, they are often associated with other biological and/or abiotic treatment units forming a multi-unit system (Macías et al., 2012; Rakotonimaro et al., 2016, 2017b, 2018). Depending on the nature of the influent and treatment targets, DAS can be used as a post-treatment for polishing and/or as a pre-treatment to improve the durability of the treatment process and to minimize clogging in passive treatment systems (Ayora et al., 2013; Rakotonimaro et al., 2016, 2017b, 2018).

To date, DAS systems have only been tested and proved successful under Mediterranean climate conditions, which are semi-arid and include long periods of droughts and intense rain events (Nieto et al., 2013). However, this system theoretically holds promise for the treatment of AMD or NMD under cold-climate conditions. Small-scale testing would be required to validate the efficiency under such climates, prior to field testing at northern mine sites.

### **Passive biochemical reactors**

Passive biochemical systems have been used often over the last 30 years due to efficient metal removal during the treatment of AMD and NMD as well as for their capacity to recycle residual materials, limited production of sludge, low capital and operating costs and low energy consumption (Ayora et al., 2013; Genty et al., 2017, 2018; Johnson, 2013; Neculita et al., 2007; Sánchez-Andrea et al., 2014; Skousen et al., 2017).

With respect to their design, PBRs can function as bioreactors, reactive barriers, or wetlands. Regardless of the design, these passive biochemical systems are based on biological and chemical processes with sulfate-reduction leading to metal removal (as metal sulfides (Eq. 2.10)) as the preferred mechanism (Johnson and Hallberg, 2005; Neculita et al., 2007; Sánchez-Andrea et al., 2014; Skousen et al., 2017).

Selection of substrate in the filling material is a key step for the design of PBRs since it must fulfill several criteria, including hydraulic (high porosity and permeability), biochemical (easy availability for chemical and biological interactions), and economic (available at low cost and in sufficient amounts) (Ayora et al., 2013; Cocos et al., 2002; Nieto et al., 2013; Sánchez-Andrea et al., 2014; Yim et al., 2015; Zagury et al., 2006). Research results also found that substrates might deplete faster when used for the treatment of AMD compared to NMD due to faster consumption of the dissolved organic carbon (Song et al., 2012). The quality of a substrate is commonly assessed by the amount of energy required for its degradation (Moodley et al., 2018). The



findings of one relatively recent study showed that low quality substrates (which require more energy) are more sensitive to temperature changes than high quality substrates (Sierra et al., 2015). However, some successful PBRs have been used for the treatment of MD characterized by low concentrations of dissolved metals and sulfates in cold areas (Table 2.3). While metal removal efficiencies can exceed 75% for the main metallic ions present in the MD (Al, Cu, Fe, Zn and Ni), sulfate removal efficiency seems to be lower (0-76%), depending on the nature of the MD (AMD or NMD) and the initial sulfate concentration. In fact, the lower the sulfate concentration, the harder it is to remove (Gusek and Schueck, 2004; Kuyucak et al., 2006; Reisinger et al., 2000; Reisman et al., 2009). The long-term efficiency of PBRs is largely controlled by the quality of the feed water (Robador et al., 2009; Yim et al., 2015) and the depletion of substrate (Logan et al., 2005; Moodley et al., 2018).

A summary of the advantages and limitations of active and passive technologies previously discussed is presented in Table 2.4. Because of the proven advantages of PBRs at pilot or field scales compared to other systems, the rest of the review will focus on PBRs used as a passive treatment method for contaminants in cold-climate conditions.

Table 2.3 Case studies of MD treatment using PBRs (pilot scale systems) at low temperature

Mine sites	Operating conditions	Influent quality	Effluent quality (pH and % of metal-sulfate removal)	References
<b>Cadillac Molybdenite, QC, Canada</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temperature: 0-4°C;</li> <li>• HRT: 5 days</li> <li>• Duration of treatment: 90 days</li> <li>• Mixture of reactor: wood chips, limestone, hay, manure</li> </ul>	pH 3.45 887 mg/L $SO_4^{2-}$ ; 43 mg/L Al; 0.3 mg/L Cu; 32 mg/L Fe; 5.8 mg/L Mn; 1.35 mg/L Zn	pH 6.7 76% $SO_4^{2-}$ ; 78% Al; 97% Cu; 99% Fe; 39.6% Mn; 99% Zn	Kuyucak et al. (2006)
<b>Halifax Stanfield International Airport, NS, Canada</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temperature: 0-15°C</li> <li>• HRT: 20 hours</li> <li>• Flow rate: 23 L/min</li> <li>• Duration of treatment: 881 days</li> <li>• Mixture of reactor: cells are filled with planer shavings and decomposed straw (in ratio 1-3). 54 kg sucrose, 6 kg urea fertilizer, 1 kg phosphate rock was included.</li> <li><i>Remark : other components were added during the period of treatment in MD and/or cells</i></li> </ul>	pH 4.5 1.25 mg/L Al; 1.5 mg/L Fe	pH>6 >85% Al >90% Fe	Bechard et al. (1995)
<b>Ferris Haggarty, WY, USA</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temperature: 1-8 °C</li> <li>• HRT: not specified</li> <li>• Duration of treatment: 9 months Osceola Tunnel portal Water 11-19 L/min 6 months Chute/Shaft Water 4.7 L/min</li> <li>• Mixture of reactor: cattle manure, sawdust, limestone, hay, alfalfa.</li> </ul>	Osceola Tunnel portal Water : pH 6.5-7 20 mg/L $SO_4^{2-}$ ; 3-5 mg/L Cu  Chute/Shaft Water : pH 3.5-4 20-60 mg/L $SO_4^{2-}$ ; 12-23 mg/L Cu	pH >7 0% $SO_4^{2-}$ ; 95-100% Cu  pH 7 33-62% $SO_4^{2-}$ ; 89-97% Cu	Reisinger et al. (2000)
<b>Fran Coal, PA, USA</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temperature: The average winter (December through February) temperature is -3.5°C, and the average summer (June through August) temperature is 21.5°C</li> <li>• HRT: not specified</li> <li>• Flow rate: 4.9 L/min</li> <li>• Mixture of reactor (by weight): 50% shredded wood, 30% fine limestone, 10% hay/alfalfa and 10% cow manure</li> </ul>	pH 2.4 2673 mg/L $SO_4^{2-}$ ; 249 mg/L Al; 274 mg/L Fe; 2 mg/L Zn; 1.3 mg/L Ni; 0.56 mg/L Cu	pH 6.6 71.7% $SO_4^{2-}$ ; 99.7% Al; 73.3% Fe; 93.5% Zn; 99.2% Ni; 99.8% Cu	Gusek and Schueck (2004)
<b>Standard Superfund Site, CO, USA</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temperature: The average winter temp. (Dec. – Feb.) is -9.2°C, and the average summer temp. (June through Aug.) is 9.6°C (Temperature in the anaerobic SRB = 1.2-13°C)</li> <li>• HRT= 31 hours (3.8 L/min )</li> <li>• Duration of treatment: 4 years</li> <li>• Mixture of reactor (by weight): 10% hay, 50% wood chips, 30% limestone, 10% cow manure</li> </ul>	pH 3.9-6.2 281 mg/L $SO_4^{2-}$ ; 0.06-0.2 mg/L Cd; 0.003-0.99 mg/L Cu; 0.0082-2.07 mg/L Pb; 14.9-32.1 mg/L Zn; 0.89-89.9 mg/L Fe; 5.4-13.2 mg/L Mn	pH 6.3 57.2% $SO_4^{2-}$ ; > 98% Cd, Cu, Pb, and Zn; 87%-97.7% Fe; 3.7%-33.3% Mn	Reisman et al. (2009)

Table 2.4 Summary of the advantages and limitations of MD treatment technologies used in cold-climate conditions

	<b>Advantages</b>	<b>Limitations</b>
<b>High density sludge</b>	MD treatment with high contaminant loads Almost complete contaminant removal Reagent savings	Large amounts of sludge that need to be managed High operation and maintenance costs
<b>ChemSulphide™ process</b>	Almost complete contaminant removal Production of a concentrate of metal precipitates of commercial value Less expensive and complex than the biological approaches	Suitable for sites that require low water treatment capacity
<b>Biopaq Bioteque</b>	Minimal biological sludge production Reduced costs of biological (S <sup>2-</sup> ) sulfide Minimum risks of storage of H <sub>2</sub> S gas (at low pressure) Easy to increase/decrease the scale Production of a concentrate of metal precipitates of commercial value	Sensitivity to toxic agents (e. g. metals) Slow kinetics of biological processes Heating of the feed water might be necessary
<b>Sulfidogenic bioreactors</b>	Low pH, sulfate reducing Minimal biological sludge production	Slow kinetics of biological processes Heating of the feed water might be necessary
<b>Limestone/dolomite drains</b>	Higher carbonate dissolution rate at low temperatures	Not appropriate for treatments designed to produce pH >6 Not appropriate for MD with high concentrations of Fe (III), Al (III) and sulfate (passivation)
<b>Sorption materials</b>	Minor temperature influence on metal sorption when modified materials are used	Sorption sites saturation and long-term efficiency limiting
<b>Dispersed alkaline substrates</b>	High dissolution rates of small grains of neutralizing materials Low material passivation High porosity and permeability system Promising technology for MD treatment under cold-climate conditions	Limited effectiveness for MD characterized by high concentrations of dissolved metals and sulfate
<b>Permeable reactive barriers</b>	Capacity to recycle residual materials Limited sludge production	Efficiency decreases with temperature Permeability and hydraulic conductivity depend on freeze/thaw cycles and mineral precipitation
<b>Passive biochemical reactors</b>	Low capital and operating costs and low energy consumption Good efficiency for MD treatment characterized by low concentrations of dissolved metals and sulfate in cold areas	Long-term efficiency depends on substrate depletion and the quality of the feed water

## 2.5 Challenges of passive biochemical reactors in cold-climate conditions

Notwithstanding the recent scientific and technological advancements, challenges remain for highly contaminated AMD (Genty et al., 2016; Macías et al., 2017; Rakotonimaro et al., 2016, 2017b, 2018), as well as NMD treatment (Nielsen et al., 2018a, 2018b, 2019) by passive systems. Although the biogeochemical processes are better understood, practical applications of passive systems in cold climates are limited (Clyde et al., 2016; Ness et al., 2014; Nielsen et al., 2018a, 2018b, 2019). A better understanding is required for operation of passive treatment systems in remote cold-climate locations for treating site-specific effluents specifically with respect to effects of: (1) low temperatures, (2) contamination levels, and (3) high salinity.

### 2.5.1 Low temperature

SRB are usually known to thrive in a temperature range from 0 to about 80°C (Odom et al., 2013). However, even though SRB are active in arctic environments (at temperatures <5°C) (Robador et al., 2009), passive treatment of MD is generally challenging in cold climates (Harrington et al., 2015). Low temperatures generally reduce the efficiency of passive AMD treatment by reducing the biogeochemical process kinetics.

Preliminary comparative laboratory testing during the treatment of a synthetic AMD in PBR columns at 4°C vs. 25°C showed direct and significant impact on microbial activity as a result of a temperature decrease and consequently on Cd, Zn and sulfate removal (Kawaja et al., 2006). In other studies, the addition of easily degradable substrates such as methanol, ethanol, lactate, acetate or glucose into PBR mixtures improved the efficiency at temperatures around 4-5°C (Gould et al., 2012). However, in these cases, the treatment system became semi-active rather than passive due to the occasional addition of substrate.

At larger scales, two studies performed in Norway have shown that PBRs were effective at the field scale for the removal of  $\text{Cu}^{2+}$  (up to 85% of 15-86 mg/L) and  $\text{Zn}^{2+}$  (up to 45% of 34-57 mg/L) in AMD from the Kongens Mine, characterized by an alpine climate, and for removal of Ni (90 % of 6 mg/L) in NMD from the Titania mine, characterized by an average temperature of 6°C (Ettner, 2007). Variations in temperature, in quality of the MD and in the drainage production rate (controlled mainly by the frequency and intensity of rainfall) significantly influenced the performance of the PBRs. Therefore, several factors such as reaction rates

(physical, chemical, and biological), porosity reduction, and effluent water quality must be considered during the design of PBRs operating at low temperature to ensure their long-term efficiency (Snape et al., 2001).

Studies performed in the United States, using PBRs in northern climate conditions at two mine sites, showed similar behavior (Reisman et al., 2009; Rutkowski, 2013; Zaluski et al., 2003). In Montana, the efficiency of three field-scale PBRs was monitored for more than 2.5 years during AMD treatment for Al, Cd, Cu, Fe and Zn removal at a site located at an altitude of 1850 m, with average annual temperature of 4.5°C and precipitation of 165 mm, as snow (Zaluski et al., 2003). In the last study, the treated effluent was enriched in As and in Mn over most of the operating period due to the challenging removal of these two contaminants.

In Colorado, a field pilot-scale PBR was tested at a mine site located at an altitude above 3,000 m, with an average of 10.2 m of snow and temperature variations at the inlet vs output varying from 0.2 to 5.3°C vs. 0.8 to 7.8°C (Rutkowski, 2013). The test duration was over a four-year period and displayed high Cd, Cu, Pb and Zn removal efficiencies above 98% for the treatment of AMD at pH 3.9-6.2 (Reisman et al., 2009; Rutkowski, 2013).

Other studies performed in cold climates in northern Quebec and Pennsylvania have shown that the effectiveness of field multi-step systems could deteriorate after 6 years of operation, mainly due to available substrate depletion or hydraulics-related problems (Hedin, 2008; Hedin et al., 2010; Kuyucak et al., 2006).

In order to minimize the effect of low temperatures, which can reduce the rate of sulfate and metal removal by over 50% (Benner et al., 2002; Nielsen et al., 2018a, 2018b, 2019), some studies have recommended controlling winter conditions by installing the biological components at a depth below the freezing point of the soil and by covering the PBRs with an insulating material (Ness et al., 2014; Rutkowski, 2013).

## **2.5.2 Contamination level: NMD vs AMD**

The MD contamination level is a critical issue when using passive systems. In this part of the review, a particular interest on the most problematic cases of PBR treatment will be evoked, namely, low and high contamination levels in the case of NMD and AMD, respectively. In general, NMD is characterized by lower concentrations of metals and sulfate than those in AMD.

However, at some sites with NMD, high sulfate levels have been observed (ex. 2000 mg/L at the Dananhu mine, China; 4000 mg/L at the Ningdong mine, China; 5000 mg/L at the Montevicchio mine, Italy) (Feng et al., 2014; Frau et al., 2015).

Very few studies have focused on NMD treatment using PBRs, despite the fact that the contamination level is lower than in AMD. Indeed, dissolution of organic matter is generally favored by the acidity in AMD. Therefore, in the case of NMD, the bioavailability of organic carbon for SRB may not be limited (Song et al., 2012). However, the generally low concentration of sulfate may be limiting. This suggests that precipitation of metal sulfide is not an important mechanism in the case of NMD treatment by PBRs. However, precipitation, co-precipitation of metals, and their sorption on the surface of the PBR mixture are the most likely mechanisms. Depending on the organic matter availability as well as the operating conditions (e.g. temperature), the formation of excess free sulfide (concentrations ranging from 4 to 7 mmol/L) following the absence of metals, might make the medium toxic to SRB and inhibit their activity (de Matos et al., 2018).

A laboratory-scale column study was performed by Janin et al. (2015) in which treatment of synthetic and real NMD was studied over a 5-month period and under three regimes (ambient, freezing, and low temperature). Before treatment, a readily available source of organic carbon (1% ethanol) was added to the NMD (rich in As, Sb, Se and  $\text{SO}_4^{2-}$ ). The results showed that the addition of wood chips in the reactive mixture of the bioreactors allowed improving removal of sulfate (from 50% to 71-97%) as well as As (from 87% to 96-98%). This improvement was considered unrelated to the increase in the amount of carbon released by the bioreactors, but was attributed instead to the use of wood chips which likely provided a more suitable habitat to support microorganisms and biofilm, reduced the impact of freeze/thaw on the performance of the bioreactors, and improved As sorption (Janin et al., 2015).

To conclude, it is worth noting that the dissolution of organic matter might not be a limiting factor for NMD treatment by PBRs, and an informed choice of substrate can significantly improve treatment efficiency under specific climatic conditions.

For AMD treatment, several studies have shown that iron removal efficiency using PBRs is generally close to 99% when the metal is present in low concentrations (<400 mg/L) (Gibert et al., 2005). In the case of iron-rich AMD ( $\text{Fe} > 500$  mg/L), PBRs exhibit much lower efficiency

compared to less contaminated MD (Neculita et al., 2008a, 2008b). This efficiency can vary depending on the operating conditions and/or the composition of the PBR mixture (Table 2.5).

The effectiveness of PBRs depends not only on the quality of AMD (e.g. pH, and metal and sulfate concentrations) but also on the applied operating conditions, especially the HRT and temperature (Aoyagi et al., 2017; Janin and Harrington, 2015; Vasquez, et al., 2018). In fact, the efficiency increases with increases in temperature and in HRT. This may explain the high efficiency encountered in the study of Harris and Ragusa (2001) (HRT of 140 days, Table 2.5).

Some authors have shown that for highly contaminated AMD, a limited fraction of the metal contaminants precipitate in the form of sulfide minerals, whereas the main fraction of immobilized metals would be as oxy-hydroxides and carbonates (Genty et al., 2017, 2018). To overcome this issue and increase the production of metal sulfides, these systems can benefit from a longer HRT, which is related to the flow rate ( $Q$ , m<sup>3</sup>/day) through the total fluid volume ( $V_t$ , m<sup>3</sup>), following the fluid mass balance equation (Eq. 2.14):

$$Q = V_t/HRT \quad (2.14)$$

Consequently, a longer HRT leads to greater PBR system volumes. Often, available space is limited at mine sites and multi-step approaches have been developed to limit the footprint on these specific sites. Multi-step passive systems consist of chemical and biochemical passive treatment units in series and are commonly referred to as “treatment trains”. They reduce environmental footprints by reducing the contamination level at the inlet of the PBRs, therefore reducing their HRT.

The operation of these systems has been well documented at several locations including Wheal Jane, Cornwall, UK (Johnson, 2006), the Iberian Pyrite Belt, Spain (Ayora et al., 2013; Nieto et al., 2013), and the Lorraine mine site, Témiscamingue, QC, Canada (Genty et al., 2012a, 2016; Rakotonimaro et al., 2018). The first two sites are situated in a temperate climate zone, whereas the third site is located in a cold-climate region.

To overcome some of the limitations of single-step passive systems (e.g. limestone/dolomite drains, PRBs and PBRs), multi-unit systems have been developed for the treatment of highly contaminated AMD (Ayora et al., 2013; Genty et al., 2012a; Nieto et al., 2013).

Table 2.5 Laboratory column experiments using PBRs for iron-rich AMD treatment

Mixture of PBRs	Operating conditions		Influent quality			Effluent quality			References
	Temperature (°C)	HRT (days)	pH	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	Fe (mg/L)	pH	% of SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> removal	% of Fe removal	
Clay, sewage sludge and cut grass	35	140	2.3	2700	1800	6.5	51	96	Harris and Ragusa (2001)
Wine industry waste, ethanol, calcite and sand	22	8	2.5	2000	550	6	90	61-91	Costa et al. (2009)
Maple shavings, bran maple saw, poultry manure compost, leaf compost, urea, stream sediment, sand and calcium carbonate	22	10	2.9-5.7	4022	1066 (weeks: 0-12) 504 (weeks: 13-44)	6	58	60-82	Neculita et al. (2008a, 2008b)
Maple shavings, bran maple saw, poultry manure compost, leaf compost, urea, stream sediment, sand and calcium carbonate	22	10	3.33 - 4.35	3000 and 4000	1250	6.39 - 6.91	42 - 83	69	Potvin (2009)
Composted poultry manure, bran maple saw, stream sediment carbonate, urea, sand and calcium	22	7	3.5	9000	4000	6.1	<24	27 - 33	Genty et al. (2011)
Wood chips, chicken manure, leaf compost, sand and calcium carbonate	22	5	3-4	5395	500	6.56	<13.5	91	Rakotonimaro et al. (2017b)



### **2.5.2.1 Case studies of PBRs operated in northern climates**

#### ***Case study on the Silver King mine site, YT, Canada***

The Silver King mine site (YT, Canada), is a silver-lead-zinc mine managed by Alexco Resource Corp. and located 354 km north of Whitehorse, 50 km northeast of the town of Mayo and 3 km east of Keno. In 2008, a PBR pilot scale system was implemented at the mine site and tested for NMD treatment, especially for As, Cd and Zn removal over one year. Initial effluent was characterized by a pH of 7.3 and concentrations of 36 µg/L of As, 12 µg/L of Cd, 19,600 µg/L Fe and 860 µg/L of Zn. Sucrose, methanol and milk powders were used as substrates to stimulate SRB growth. An HRT of 10.5 days using a flow rate of 1 L/s allowed 99.8 and 80% of As and Zn removal, respectively. After treatment, Cd concentrations were below detection limits. In 2016 at the same mine site, another study using a field pilot-scale semi-passive biochemical reactor was tested for NMD treatment with the addition of molasses as an easily degradable organic carbon source. In this case, the HRT in the bioreactors was set at 14 days with a flow rate of 14 L/day ( $1.65 \times 10^{-4}$  L/s) in order to replicate the real underground conditions. The results showed a good removal of  $Zn^{2+}$  (up to 95% of 0.64 mg/L),  $Cd^{2+}$  (up to 96% of 0.0105 mg/L) and sulfate (up to 91% of 418 mg/L) in summer (average temperature 14-17.9 °C) that dropped to 11.5%, 21.1% and 37.5% respectively, in winter (temperature was maintained at 5°C) (Nielsen et al., 2018a, 2018b, 2019). Although the addition of liquid sources of carbon is beneficial for the treatment of NMD using PBRs, at this site the low temperatures adversely influenced the removal of metals and sulfates during the winter season.

#### ***Case study on the Lorraine multi-step passive system, QC, Canada***

The former Lorraine mine site is located in the Témiscamingue region, QC, Canada, and is characterised by a subarctic climate (an intermediate climate between temperate and polar). During its operation (1964-1968), the Lorraine deposit generated approximately 600,000 tonnes of tailings containing chalcopyrite, pyrite, pyrrhotite and pentlandite (Genty et al., 2016). The unsaturated zone of the tailings has been exposed to the atmosphere for about 30 years, leading to sulfide oxidation and the generation of AMD (Dagenais et al., 2001).

In 1998 the Quebec Ministry of Natural Resources initiated a program of rehabilitation of the site to control generation of AMD and limit the damage caused by acid drainage. The reclamation

plan consisted of the following five steps: 1) remodelling the tailings area, 2) construction of a layered CCBE over the reactive tailings, 3) construction of limestone/dolomite drains for the treatment of the final effluent, 4) soil quality improvement outside the tailings area, and 5) implementation of a monitoring program (Dagenais et al., 2001). Water leaching from the southern slope of the tailings dam has acidic pH and high concentrations of sulfate and metals (Dagenais et al., 2001). In 1998, three dolomite drains (DOL-1, -2, -3) were built at the Lorraine mine site. The drains were filled with crushed dolomite stone to treat AMD collected at the bottom of the dam but did not show the same performance. Indeed, it was found that drain DOL-3 with the lowest efficiency eventually became clogged (Maqsoud et al., 2007, 2012). For this reason, a new treatment system (Fig. 2.2) was built in 2011 (Genty et al., 2016), replacing drain DOL-3 which was not functional.

The treatment train, which is still operating at the Lorraine mine, is composed of three sections: 1) The first section consists of a PBR whose role is to reduce the Eh, decrease the concentrations of dissolved metals, and neutralize the acidic pH of the AMD; 2) In the second section, the effluent enters a filter which contains wood ash, which reduces the iron concentration by sorption and precipitation; 3) Finally, in the third section, the effluent is treated in a second PBR which precipitates and adsorbs the remaining metals. Although this multi-unit system has shown good efficiency at the laboratory scale, it appears to have issues of water flow at the field pilot scale (Genty et al., 2016). Indeed, surface overflow of water (Fig. 2.2) has been observed which was probably due to chemical and physical processes that affected its hydraulic properties including 1) clogging by metal precipitation especially for wood ash characterised by an initially low value of the saturated hydraulic conductivity ( $k_{sat}$ ), and 2) design limitations (ex. an insufficient slope to insure water flow). A recent study found that the use of highly porous reactive mixtures (DAS) as one or two pre-treatment units of the multi-unit system is an alternative that could limit the coating and clogging problems found in such passive treatment systems (Rakotonimaro et al., 2018).

It is important to highlight that treatment trains do not perform well over long-time periods for treatment of highly contaminated AMD, characterized by low pH and high concentrations of dissolved metals and sulfates. An optimal choice of the different units used in the treatment trains and their sequential order is therefore essential to extend treatment duration.

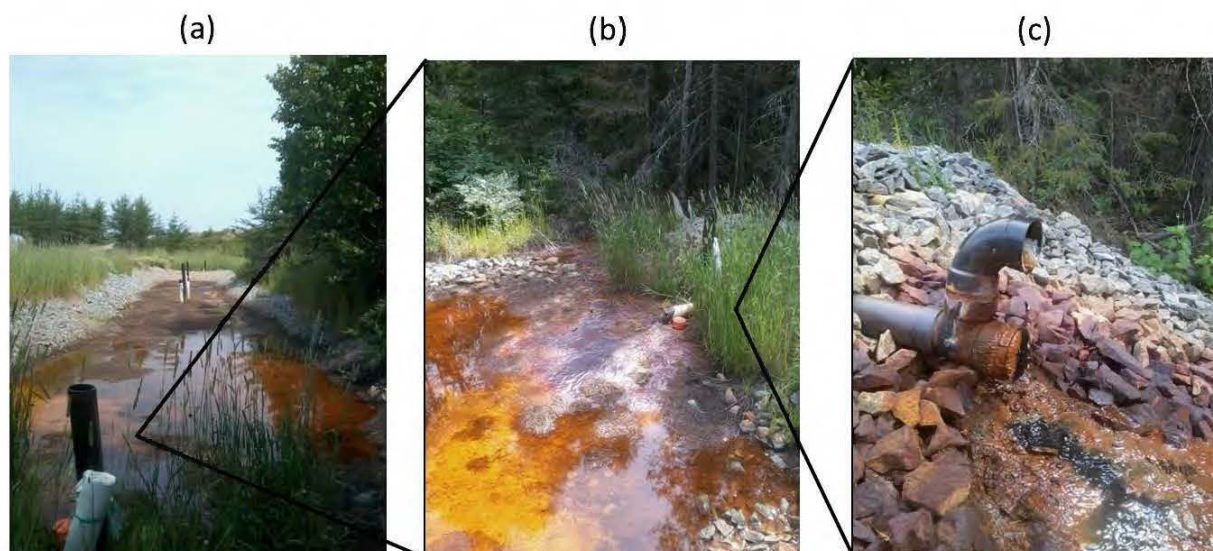


Figure 2.2 Passive treatment system at the Lorraine mine site, showing (a and b) surface overflow of AMD and (c) treated effluent

### 2.5.3 High salinity

Fluid salinity represents another challenging influence factor for passive biochemical treatment efficiency. Depending on the mine site location and the type of mineral exploitation, the nature and concentration of major ions as components of salinity can be variable. Indeed,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Cl}^-$  ions are the major components of MD found in northern mines that use salts (e.g.  $\text{CaCl}_2$ ) as de-icing agents (e.g. Raglan mine, Canada). High major ion concentrations are also found in coastal mines due to seawater intrusion (e.g. Mt Keith mine, Australia) (Drelich and Miller 2012) or due to the dewatering of deep mines that encroaches on stagnant saline groundwater (Banks et al., 1997). For mines exploiting base metals in the presence of sulfide minerals (e.g. pyrite and pyrrhotite), salinity is related to the high concentration of sulfates generated as a product of the sulfide oxidation process.

High salinity may negatively affect the rate of sulfate reduction producing sulfide (Eq. 2.9) and metal precipitation (Eq. 2.10). Indeed, high salt concentrations can affect microorganisms in two ways: (1) osmotic stress on the bacterial cells related to the total major ion concentration (total dissolved solids, TDS), and/or (2) toxicity of specific major ions or ion combinations which could inhibit reaction pathways in substrate degradation processes (Van Dam et al., 2014; Van den Brand et al., 2015). Cell osmotic pressure is significantly affected by ions contributing to the

salinity in MD. In fact low atomic weight compounds, which are predominantly free ions, are able to increase the osmotic pressure more than higher molecular weight compounds like sulfate and  $\text{HCO}_3^-$ , even with the same concentrations (Cravotta and Brady, 2015). High salinity can also increase the solubility of precipitated metals including sulfides and carbonates, causing them to remain in solution (Lewis, 2010; Sun et al., 2009). Moreover, high salinity can be problematic when the effluent contains low concentrations of iron. Indeed, metal removal will not be favored by co-precipitation on iron oxy-hydroxides, but will be mainly based on metal sorption or precipitation on the surface of reactive materials (Jones et al., 2015). As a result, treatment will be adversely affected by the presence of major ions ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , etc.) that compete with metals for sorption sites (Warrender and Pearce, 2007).

Some studies have shown high-rate sulfate reduction in PBRs operating at high salinity (>28 g/L) (Vallero et al., 2004; 2005). This efficiency can be due to the amount of energy generated during SRB dissimilatory metabolism and the mode of osmotic adaptation (Oren, 2011). Increased water temperatures produced similar effects, providing that the supply of sulfate and organic substrates was non-limiting (Nedwell and Abram, 1979). Examples of the use of biological systems for treatment of highly saline and acidic influents with significant metal contamination have mainly been reported in Australia, under semi-arid climate conditions (Biermann et al., 2014), where acidic saline groundwater has characteristics similar to AMD. Dissolved metals (e.g. Fe, Mn) at these sites do not originate from sulfide oxidation but rather from ferrolysis (oxidation of ferrous iron by rock weathering), while sulfate originates from evaporation of marine aerosols. Salinity in the associated drainage waters frequently exceeds the salinity of seawater (Lillicrap and George, 2010). The combined effects of increased salinity and temperature would be expected to increase alkalinity during the passive biological treatment of these waters (Degens, 2012). In semi-arid Mediterranean climates, characterized by hot dry summers and cool wet winters (e.g. California, Spain, and Australia) the acidic surface and ground waters become extremely saline with very low hydraulic gradients, which is due to high evaporation in summer and restricting periods of surface water flow in winter and spring (Biermann et al., 2014). The treatment of saline groundwater in PBRs was successful in these semi-arid conditions (at 15-30°C) for periods varying from 260 days (Biermann et al., 2014) to more than 1,200 days (Degens, 2012), depending on the substrate used. In addition, salinity (70-120 g/L) seemed to control the effectiveness of PBRs, especially at the beginning of the operation period (Degens, 2012).

The combined effects of high salinity and low temperature on alkalinity production (and therefore acidity treatment), as well as on metal removal driven by bacterial sulfate reduction, are poorly known and require more research. Maintaining long-term efficiency of PBRs under such conditions also presents a challenge that can be addressed by numerical modelling.

Applications of reactive transport modelling, including prediction of long-term PBR efficiency, are reviewed in the following section.

## **2.6 Reactive transport modelling of bioreactors for mine drainage treatment**

Over the past several years, reactive transport modelling has become recognized as a powerful tool that can contribute to the understanding of MD generation and subsequent design of treatment processes. Numerical simulations are indeed useful tools that can help predict the behaviour of laboratory, pilot or field-scale treatment systems, which can otherwise often be difficult due to a large number of coupled physical, chemical, and biological processes including non-linear feedback within the treatment system.

This part of the review paper will focus on reactive transport modelling applied to remediation of MD in bioreactors. The main objectives of these models, after testing and calibration based on laboratory and/or field scale observations, are the optimization of the bioreactor process performance and the prediction of its long-term efficiency (Cassidy et al., 2015; Mayer et al., 2006). In addition to simulating the flow system, reactive transport modelling in the context of MD treatment should include two transport frameworks: physical transport processes (advection-dispersion) and (bio)-geochemical reactions (redox reactions, mineral dissolution/precipitation, etc.). Suitable models are generally based on coupling a water flow equation (e.g. Richards equation) to advection-dispersion equations for multi-component solute transport, with use of various solvers for thermodynamic and geochemical processes. Specific models can also allow coupling (or feedback) of multiple processes that can affect system behaviour (Jacques et al., 2018) (Fig. 2.3). For example, mineral precipitation or dissolution can affect the porosity and permeability (thus affecting the flow system), and high concentrations or temperature changes can affect reaction rates. Examples of reactive transport models which could be applied for simulating treatment of MD with bioreactors include PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999), MINTRAN/POLYMIN (Molson et al., 2005), MIN3P (Mayer et al., 2002), HydroGeosphere

(Therrien and Sudicky, 1996), Sulphidox (Linklater et al., 2005), and TOUGHREACT (Xu et al., 2000).

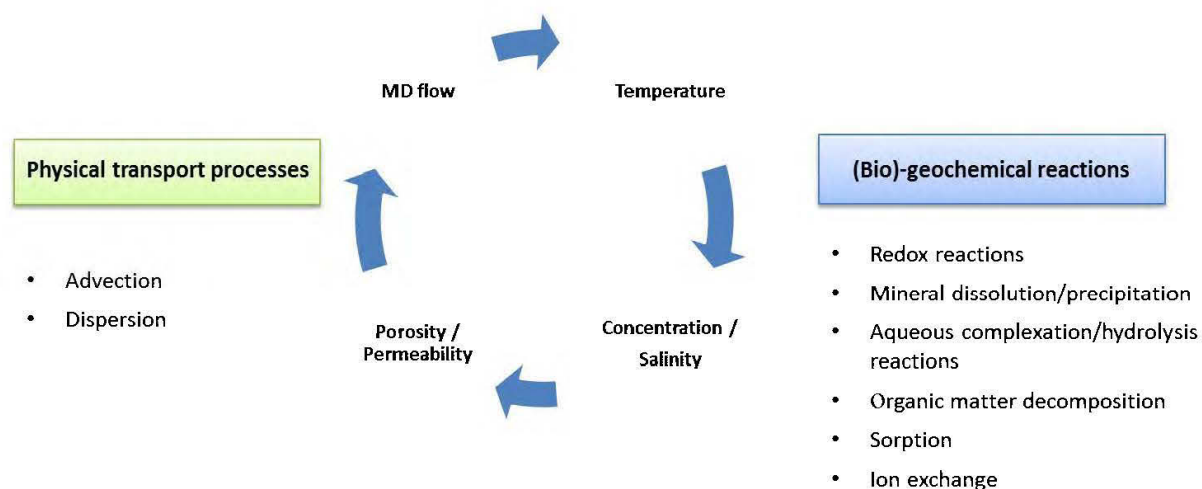


Figure 2.3 Framework of reactive transport models which couple physical transport and (bio)-geochemical processes

## 2.6.1 Physical transport processes

During flow through a bioreactor (PBR or PRB), many physical and chemical processes can occur, including interaction of water with the solid minerals. The physical framework first involves modelling of water flow through the porous materials contained in the bioreactor. Numerical modelling of such systems requires knowledge of the hydraulic properties of each material and the laws that govern the movement of water. The physical mechanisms governing the transport of MD in a porous medium are generally advection and hydrodynamic dispersion. Advection (or convection) represents contaminant transport due to groundwater flow which is governed by Darcy's law. The average migration rate of a contaminant by advection is directly proportional to the average flow velocity of the water. Hydrodynamic dispersion represents mixing or spreading of a dissolved component due to heterogeneities within a porous medium, at different scales of observation (de Marsily, 1986). At the pore scale of a porous medium, including that within a bioreactor, for example, the velocity of the fluid varies in magnitude and direction which leads to contaminant spreading and dilution.

The combined advective and dispersive mass fluxes are represented by the governing advective-dispersive reactive transport equation which can be written as (Sudicky et al., 2013):

$$\frac{\partial \theta_w C_k}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \theta_w D_{ij} \frac{\partial C_k}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} (q_i C_k) + R_k \quad (x_i = x, y, z; k = 1 \dots N_c) \quad (2.15)$$

where  $C_k$  is the concentration of the  $k^{\text{th}}$  component in the pore water of the porous medium [ $\text{ML}^{-3}$ ],  $\theta_w$  is the volumetric water content,  $q_i$  is the  $i^{\text{th}}$  component of the Darcy flux [ $\text{LT}^{-1}$ ],  $D_{ij}$  is the hydrodynamic dispersion tensor [ $\text{L}^2\text{T}^{-1}$ ] (including diffusion),  $R_k$  is a source/sink term from geochemical reactions [ $\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}$ ],  $x_i$  are the spatial coordinates [L],  $t$  is time [T], and  $N_c$  is the number of aqueous components.

The physical parameters of the conceptual and numerical model must be chosen based on the following characteristics: (1) system dimensionality: applying a one-dimensional (1D) or two-dimensional (2D) or three-dimensional (3D) approach; (2) design of the bioreactor (diameter, thickness, height, tilt system etc.); (3) flow characteristics: steady state or transient, saturated or unsaturated; (4) material properties (porosity, hydraulic conductivity, flow rate, grain diameter, saturation, mineralogy, diffusion coefficients, and dispersivities).

Model dimensionality is generally related to the type of system used, which can control how contaminants migrate and can be chosen based on system symmetry. For example, PBR columns could be represented as a 1D system while a field-scale PBR installed in a natural gradient flow system would need a 2D vertical or 3D modelling approach (Faisal et al., 2018).

The design of a bioreactor depends essentially on the chosen operating conditions such as the HRT and flow rate. These conditions can be represented using a range of variables and are considered as the key to develop an integrated and robust conceptual model which is able to simulate all relevant processes during treatment (Wilson et al., 2018).

Depending on the conceptual model and relative time scales, the flow system can be assumed steady-state or transient. Choosing between these two states is based on assumptions inherent in the conceptual model and on relative time scales. For example, if flow transients are short relative to the transport time scale, then a steady-state flow system may be justified. For many situations, a fully transient-state flow model (coupled to transport) is clearly required. If flow rates are strongly variable due to seasonal freeze-thaw processes, for example, a transient flow field will likely be needed. Coupling of transient flow to the transport processes would also be required if non-linear effects are important, for example with variations in porosity or permeability over time within a PBR due to mineral precipitation/dissolution or development of unsaturated flow



conditions (Anderson et al., 2015; De Pourcq et al., 2015; Indraratna et al., 2014). Final model design choices should also consider available computational resources and time. All models will necessarily be simplified to various degrees, thus important assumptions and limitations must be clearly identified. Above all, the numerical model must be based on a sound conceptual model supported by laboratory and/or field observations under realistic operating conditions.

## **2.6.2 (Bio)-geochemical reactions**

The conceptual model for bioreactor simulations should include all relevant bio-geochemical reactions that may occur within the bioreactor including (Amos et al., 2004): microbial mediated reduction of sulfate by organic matter, and mineral dissolution/precipitation and aqueous complexation/hydrolysis reactions, each of which is described further below.

### **2.6.2.1 Microbial mediated reduction of sulfate by organic matter**

Generally, the rate of sulfate reduction is dependent on the rate of organic carbon decomposition and sulfate concentrations (Tarutis and Unz, 1994; Westrich and Berner, 1984). Several models have been used to simulate sulfate reduction kinetics, including Monod kinetics. Although Monod kinetics have not been used to represent degradation of complex organic matter (e.g. cellulose) in PBRs, they have been applied in scenarios where soluble organic substrates (e.g. ethanol, lactate) were injected directly or amended to the media (Hemsi et al., 2010). Also, Monod kinetics can also be used for simulating SRB growth (Mayer et al., 2006). Other numerical simulations have included modified Monod kinetics formulations in order to integrate additional processes or conditions such as the presence of bacteria other than SRB for substrate consumption (e.g. fermentative bacteria; Couto et al., 2017) or to simulate the effects of inhibition/toxicity caused by high/low pH or high concentrations of H<sub>2</sub>S (Barrera et al., 2013) and metals (Thacher et al., 2015). Models that link organic matter degradation and sulfate reduction have also been used. In general, these simulations consider organic matter decomposition as the limiting step for bioremediation. Some models based on first-order kinetics have been run to highlight the effect of temperature, organic matter age and HRT on the decomposition process (Drury, 2000). However, these models have neglected bacterial fate and surface-limiting processes. Other models based on Contois kinetics have enabled accounting for microbial cell growth and substrate uptake kinetics and have shown better fits than those based on first-order



kinetics (Hemsi et al., 2010). These models have also been used to simulate the decomposition of organic solids in bioreactor systems (Hemsi et al., 2010; Ramirez et al., 2009).

Depending on the conceptual model, other kinetic rate equations have also been used. These equations depend on additional parameters which affect sulfate reduction kinetics such as organic carbon properties, microbial activity and geochemical conditions (Ng et al., 2017). The level of model complexity depends essentially on the conceptual model and the amount of data available to support it, as well as the objectives to be achieved (ex. high complexity for developing critical control strategies or, following calibration, low complexity for feasibility studies, for evaluating preliminary concepts or designs, or for worst-case scenarios and low-risk cases) (Cassidy et al., 2015).

### **2.6.2.2 Mineral dissolution/precipitation reactions and aqueous complexation/hydrolysis reactions**

The reaction rate can be formulated depending on the reaction mechanisms involved for each mineral. Indeed, two reactive regimes can be considered: (1) equilibrium-controlled reactions and (2) kinetically-controlled reactions.

Mineral dissolution and precipitation reactions can be simulated as kinetically-controlled reversible reactions using a simple rate expression of the following form (Pabst et al., 2017):

$$R = -K_{eff} \left( 1 - \frac{IAP}{K} \right) \quad (2.16)$$

where  $K_{eff}$  is the effective rate constant for the dissolution of the mineral phase, IAP is the ion activity product, and K is the equilibrium constant.

Because of their rapid reaction rates, aqueous complexation and hydrolysis reactions can generally be simulated as equilibrium-controlled reactions following the law of mass action. Slower reactions need a kinetic formulation. The choice between equilibrium and kinetic formulations depends on the relative time scales between the chemical reaction and transport processes, and is defined by the Damköhler number (MacQuarrie and Mayer, 2005). Rates of mineral dissolution/precipitation and aqueous complexation/hydrolysis reactions are highly dependent on the chemical conditions, especially pH, the concentration of complexing ligands

such as carbonate ions, as well as Eh, temperature, and ionic strength (Clark et al., 1995; Waite et al., 1994).

Metals and sulfates are the primary compounds of MD, which can be removed by precipitation in the form of metallic oxy-hydroxides, carbonates or sulfides, or in inorganic precipitates such as gypsum (favored at  $\text{pH} < 10.7$ ), ettringite (favored at  $\text{pH} > 10.7$ ) and schwertmannite ( $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4)\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) (favored at  $\text{pH} < 4$ ) depending on environmental conditions. Hence the need to take into account all relevant chemical reactions that can occur in the system.

One of the factors that can be considered as an important control on long-term reaction rates is the evolution of mineral reactive surface areas during dissolution-precipitation reactions (Offeddu et al., 2015; White and Brantley, 2003). It is worth noting that dissolution and precipitation of certain minerals is favored over others, depending on the operating conditions (pH, presence of neutralizing materials, availability of the reactive surface, etc.). In the context of MD treatment in cold climates, the equilibrium constants of chemical reactions can be corrected using the Arrhenius equation. For high ionic strengths, a suitable formulation for activity corrections should be considered (Davis or extended Debye–Huckel equations for  $I < 0.5$ , or the Pitzer equations for extreme ionic strength) (MacQuarrie and Mayer, 2005).

### **2.6.3 Case studies of reactive transport modelling with PRBs**

Several examples of reactive transport modelling in bioreactors, including PRBs, can be found in the literature (Table 2.6). These studies have most often been carried out to better understand the long-term effectiveness of PRBs. The MIN3P code, for example, was used by Amos et al. (2004) to simulate the treatment of synthetic AMD in 1D columns using a Monod-type expression for sulfate reduction. Several components and aqueous species were included in the model to accurately describe the geochemical reactions and determine mineral solubility. Using a fixed rate of sulfate reduction, the model was calibrated to experiments performed over about 14 months. The reactivity of organic matter and the sulfate reduction rate did not significantly decline due to the relatively large organic carbon pool as well as the short duration of the experiments. MIN3P, which can account for high salinity and low temperature, was also applied at a larger scale to simulate a 23-month period of AMD treatment using a field-scale PRB at the Nickel Rim mine, near Sudbury, Ontario, Canada (Mayer et al., 2006). Applied in the 2D vertical plane, the model aimed to evaluate the influence of spatial heterogeneity, seasonal fluctuations in

recharge, and PRB longevity. Results showed that the sulfate reduction rate was more important in the central portion of the barrier than in the top and the bottom, and was seasonally-dependent (increased with temperature). The simulation results agreed with the observed pore water and solid phase concentrations using a sulfate reduction rate within 1.5 of the estimated field rate.

More recently, MIN3P was enhanced to include activity corrections based on Pitzer's equations that can be used for MD with high salinity (Bea et al., 2016; Su et al., 2017). Other models (e.g. MODFLOW-RT3D, MIN3P and PNBRS) have also been used to simulate flow and reactive transport in test columns and pilot-scale PRBs. Indraratna et al. (2014), for example, used the MODFLOW-RT3D model to show that the effectiveness of MD treatment is highly dependent on evolution of the system's porosity. They showed that the decrease in porosity is greater at the inlet of a PRB system which they suggest can be evaluated during modelling by following the volume of secondary minerals or from stoichiometric calculations using changes measured in the aqueous phase (Indraratna et al., 2014). These models have also been used to predict long-term effectiveness in 1D columns treating MD from two mine sites located in Colorado, viz. the National Tunnel Adit and the Silver Cycle Mine Adit, using first-order and Contois kinetics. Predictive simulations of longer-term behaviour of sulfate effluent, microbial populations, as well as decomposable substrates, were performed using the MODFLOW-RT3D model using 1D system kinetics (Hemsi et al., 2010). They showed that simulated effluent sulfate concentrations were in good agreement with experiments. More specifically, models using Contois kinetics have sometimes shown better correspondence to experiments than first-order kinetics (Hemsi et al., 2010).

Heterogeneity of the pore-size distribution has also been considered for the treatment of MD in a 2D column using the PNBRS model (resulting from the coupling of a biogeochemical reaction network simulator to a pore network model simulating flow and advective-diffusive transport; Gharasoo et al., 2012). Results have shown that heterogeneity can form preferential flow paths which have a significant impact on bioavailability and biodegradation rates of contaminants (Gharasoo et al., 2012). De Pourcq et al. (2015) used the RETRASO code which simultaneously solves the chemical reaction and transport equations and have integrated sorption and ion exchange, considered important mechanisms able to remove cesium from groundwater using PRBs. Their model was used to assess both reactivity and permeability and was successfully calibrated to the results of the column experiments (De Pourcq et al., 2015).

Table 2.6 Examples of model applications for reactive transport modelling with PRB water treatment

Code/Software used	Application	Model dimensionality	Physical and (Bio)chemical processes	References
<b>MIN3P</b>	Column experiment : Organic carbon mixture (composted leaf mulch, wood chips, sawdust and sewage sludge)	1D	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Advective–dispersive solute transport</li> <li>- Intra-aqueous reactions</li> <li>- Solid-phase transformations</li> <li>- Biological sulfate reduction</li> <li>- Mineral dissolution/precipitation reactions</li> <li>- Aqueous complexation/hydrolysis reactions</li> </ul>	Amos et al. (2004)
<b>MIN3P</b>	Field scale: organic carbon mixture at Nickel Rim site	2D	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Advective–dispersive solute transport</li> <li>- Intra-aqueous reactions,</li> <li>- Solid-phase transformations</li> <li>- Reduction of sulfate by organic carbon</li> </ul>	Mayer et al. (2006)
<b>MODFLOW-RT3D</b>	Column experiment / Pilot scale : Alkaline material (crushed recycled concrete)	1D / 3D	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Advective-dispersive solute transport</li> <li>- Biogeochemical reaction</li> <li>- Pore-scale heterogeneities</li> </ul>	Indraratna et al. (2014)
<b>MODFLOW-RT3D</b>	Column experiment: organic carbon mixture (corn stover and walnut shells)	1D	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Advective-dispersive solute transport</li> <li>- Organic matter decomposition (hydrolysis)</li> <li>- Biological sulfate reduction</li> <li>- Mineral dissolution/precipitation reactions</li> </ul>	Hemsi et al. (2010)
<b>PNBRNS</b>	Column experiment : Glass beads and bacterial cells	2D	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Advective-dispersive solute transport</li> <li>- Biogeochemical processes (kinetics and thermodynamic equilibrium reactions)</li> <li>- Pore-size heterogeneity on bioavailability</li> </ul>	Gharasoo et al. (2012)
<b>RETRASO</b>	Column experiment: mixing clay on a matrix of wood shavings.	1D	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Diffusive solute transport</li> <li>- Cation exchange reactions (5 exchanged species)</li> <li>- Mineral dissolution/precipitation reactions</li> </ul>	De Pourcq et al. (2015)
<b>GeoSysBRNS</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- First column experiment: sand with organic carbon</li> <li>- Second column experiment: an aquifer assuming three different reaction kinetics</li> </ul>	1D 2D	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Diffusive solute transport</li> <li>- Organic matter degradation</li> <li>- Biogeochemical reactions</li> <li>- Mineral dissolution/precipitation reactions</li> <li>- Aqueous reactions (acid-base)</li> </ul>	Centler et al. (2010)

All these studies focused on physical and chemical frameworks including the flow system, solute transport, intra-aqueous reactions, solid-phase transformations and often considered variable influence factors (e.g. HRT, temperature). Simulations have shown good correlation with experimental measurements at the laboratory and field scale. Reactive transport modelling, for example using models such as MIN3P which can account for high salinity as well as low temperature, has thus proven to be a flexible and versatile approach to help assess long-term efficiency of bioreactors, even under cold-climate conditions. Nevertheless, the predictive accuracy and insights gained can be limited by several factors such as complexity of the system and simplifications and assumptions in the modelling, including limitations of the mineralogical analyses and material heterogeneity. To extrapolate the model to larger scales, the assumptions and simplifications must be consistent with the real treatment conditions.

## **2.7 Summary**

In summary, MD quality varies significantly from one mine site to another, depending on the chemical composition of the tailings and waste rock, as well as on the local climatic conditions. In northern climates, despite generally slower kinetics of biochemical reactions due to low temperatures, production of NMD and/or AMD can still be significant (even at temperatures as low as  $-11^{\circ}\text{C}$ ) and may contain metastable sulfur oxyanions known as thiosalts. In northern climates, active treatment systems, including biological and chemical technologies, are the most commonly-used approach in the case of operating mines due to their ability to meet environmental regulatory criteria. A specific technology choice depends mainly on operation costs, including water heating and installation costs for biological treatment versus costs of commercially available reagents in chemical approaches. Regardless of their effectiveness, these systems are expensive and require careful control and monitoring, prompting research and site applications to move increasingly to passive treatment systems. Passive systems can be used either for operating mines or as an essential complement (with conventional techniques such as CCBEs) for reclamation of abandoned mine sites. Several types of chemical and biochemical passive systems have been used in cold climates and their efficiency depends on MD quality, as well as on specific site and operating conditions.

Based on this review, the following statements can be made:

- Filter units with neutralization capabilities (e.g. limestone/dolomite drains) could be an option for AMD treatment in cold climates due to the increase in carbonate dissolution (calcite, dolomite) with low temperature, but in the case of highly contaminated AMD, the formation of gypsum, iron and/or aluminum precipitates may coat the solid surfaces thus this approach would be best used as a polishing step in a multi-unit treatment system. For NMD, non-alkaline sorption materials are often used. However, these systems may have limited effectiveness in the long term due to saturation of sorption sites.
- PRBs could be effective for MD treatment with moderate contamination levels. When ZVI and organic carbon were used in the reactive mixture, these systems sustained higher sulfate reduction, metal removal and acid neutralization for a longer period of time than the organic carbon reactive mixture. The long-term efficiency of a PRB depends essentially on the selection of ZVI grain size and its proportion in the reactive media. Understanding the effect of metal precipitation and freeze/thaw cycles on HRT performance can improve this efficiency even more.
- DAS holds promise for the treatment of AMD or NMD under cold-climate conditions due to the high dissolution rates of the neutralizing materials and the high porosity and permeability of the reactive mixture.
- PBRs have more often been studied for treating AMD rather than NMD in cold-climate conditions. Low temperatures have a negative impact on passive treatment due to slower kinetics of the biogeochemical processes. Similarly, high contamination levels decrease the effectiveness of treatment systems and shorten their lifetime by accelerating substrate depletion and clogging treatment units. The use of multi-unit systems can be advantageous to sustain high efficiency and extend treatment duration. However, individual units and their sequential order in the treatment train must be carefully designed. High salinity is another important challenge for passive treatment. Depending on the nature and concentration of the major ion components of salinity, PRB effectiveness can be reduced due to the toxicity and osmotic stress on microorganisms, and due to increased metal solubility as well as the competition of major ions with metals on sorption sites.

Low temperature and high salinity seem to be the most important parameters that can affect MD treatment in cold climates but unfortunately have usually been studied only separately. The

simultaneous effect of these parameters on MD treatment efficiency is still largely unknown and must be further investigated to better design passive treatment systems in such climates. Even under cold-climate conditions, reactive transport modelling can be a useful tool for analyzing a broad variety of parameters, and can allow complex problems to be addressed in order to develop efficient strategies for MD remediation and to predict long-term efficiency. Research must move rapidly in this direction to improve our understanding regarding the effectiveness of passive systems in northern climates.

## **2.8 Conclusions and research needs**

Development of mining activities in northern climates has increased significantly over the last decade. MD discharge regulations for mines located in remote northern areas are just as severe for mines further south. Passive treatment of AMD and NMD is still a challenge in northern climates. The objective of this study was to critically examine current knowledge on MD passive treatment in such climates, highlighting the impact of low temperature, contamination level as well as salinity on their performance. The main conclusions from this study are the following:

- Low temperatures do not stop AMD and/or NMD generation which can take place even below -11 °C. Depending on the season, MD quality can vary significantly in northern climates, especially when containing thiosalts, a source of delayed acidity.
- Low temperatures generally decrease the efficiency of passive treatment systems, except those whose treatment is based on carbonate dissolution. To minimize its impact, control of winter conditions (e.g. by insulating the treatment systems) or the addition of easily biodegradable substrates, is recommended.
- The use of modified materials, especially for NMD treatment, might limit the impact of low temperatures on the sorption of contaminants.
- Salinity can, in some cases, improve passive treatment when MD contains high sulfate concentrations, by ensuring greater sulfate reduction and allowing metal sulfide precipitation. However, salinity can also decrease treatment performance by bacterial inhibition and/or by increasing the solubility of metal sulfides and carbonates once formed. Moreover, for certain

reactive materials, the presence of major ions ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , etc.) can compete with metals for sorption sites.

- Finally, reactive transport modelling can be used to predict long-term MD treatment efficiency. Indeed, such transport modelling is composed of two frameworks: physical transport processes and (bio)-chemical reactions which are highly influenced by low temperatures and high salinity, hence the importance of including these two parameters for more realistic simulations.

Evaluating the simultaneous effect of low temperatures and high salinity on the performance of AMD and NMD passive treatment is necessary. Under these conditions, assessment of treatment efficiency will be through selecting the composition of the most efficient reactive mixtures to be used in batch tests, followed by determination of an optimal HRT and evaluating the evolution of porosity in treatment systems using column tests. Validation of PBR performance under real field-scale conditions will also be necessary to overcome scale effects. Finally, collected data (in the laboratory as well as in the field) can be used for calibrating numerical models. These models will allow evaluating the long-term efficiency and stability of PBR systems in order to optimize reclamation of northern mine sites.

### **Acknowledgements**

This research was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), the Canada Research Chairs Program, the Fonds de Recherche du Québec - Nature et Technologies (FRQNT), and the partnership of the Research Institute on Mines and Environment (RIME-UQAT-Polytechnique): Agnico Eagle, Canadian Malartic Mine, lamgold Corporation, Raglan Mine - Glencore, Rio Tinto and Goldcorp. The authors would like to acknowledge the contribution of Dr. Amelie Janin, Water Resources Scientist at Government of Yukon, Whitehorse, Yukon, Canada, during the manuscript preparation.

### **References**

Amos, R.T., Mayer, K.U., Blowes, D.W., Ptacek, C.J., 2004. Reactive transport modeling of column experiments for the remediation of acid mine drainage. *Env. Sci. Technol.* 38, 3131-3138.



- Anderson, M.P., Woessner, W.W., Randall J. Hunt, R.J., 2015. *Applied Groundwater Modeling: Simulation of Flow and Advective Transport*, Second Ed., San Diego.
- Aoyagi, T., Hamai, T., Hori, T., Sato, Y., Kobayashi, M., Sato, Y., Inaba, T., Ogata, A., Habe, H., Sakata, T., 2017. Hydraulic retention time and pH affect the performance and microbial communities of passive bioreactors for treatment of acid mine drainage. *AMB Express* 7, 142.
- 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, 7837-7853.
- Bakatula, E. N., Richard, D., Neculita, C. M., Zagury, G. J., 2018. Determination of point of zero charge of natural organic materials. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 7823-7833.
- Banks, D., Younger, P.L., Arnesen, R.T., Iversen, E.R., Banks, S.B., 1997. Mine-water chemistry: the good, the bad and the ugly. *Environ. Geol.* 32, 157-174.
- Barrera, E.L., Spanjers, H., Dewulf, J., Romero, O., Rosa, E., 2013. The sulfur chain in biogas production from sulfate-rich liquid substrates: a review on dynamic modeling with vinasse as model substrate. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 88, 1405-1420.
- Bartzas, G., Komnitsas, K., Paspaliaris, I., 2006. Laboratory evaluation of Fe<sup>0</sup> barriers to treat acidic leachates. *Miner. Eng.* 19, 505-514.
- Bea, S.A., Mayer, U.K., MacQuarrie, K.T.B., 2016. Reactive transport and thermo-hydro-mechanical coupling in deep sedimentary basins affected by glaciation cycles: model development, verification, and illustrative example. *Geofluids* 16, 279-300.
- Bechar, G., McCready, R., Koren, D., Rajan, S., 1995. Microbial treatment of acid mine drainage at the Halifax international airport. In: *Proceedings of Sudbury: Mining and the Environment*, Sudbury, ON, Canada, Hyness, T.P., Blanchette, M.C. (Ed.), May 28-June 1.
- Benner, S.G., Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Mayer, K.U., 2002. Rates of sulfate reduction and metal sulfide precipitation in a permeable reactive barrier. *Appl. Geochem.* 17, 301-320.

- Biermann, V., Lillicrap, A.M., Magana, C., Price, B., Bell, R.W., Oldham, C.E., 2014. Applicability of passive compost bioreactors for treatment of extremely acidic and saline waters in semi-arid climates. *Water Res.* 55, 83-94.
- Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Benner, S.G., McRae, C.W., Bennett, T.A., Puls, R.W., 2000. Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers. *J. Contam. Hydrol.* 45, 123-137.
- Blowes, D.W., Reardon, E.J., Jambor, J.L., Cherry, J.A., 1991. The formation and potential importance of cemented layers in inactive sulfide mine tailings. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 965-978.
- Boulanger-Martel, V., Bussière, B., Côté, J., Mbonimpa, M., 2015. Influence of freeze-thaw cycles on the performance of covers with capillary barrier effects made of crushed rock-bentonite mixtures to control oxygen migration. *Can. Geotech. J.* 53, 753-764.
- Burrows, J.E., Cravotta, C.A., Peters, S.C., 2017. Enhanced Al and Zn removal from coal-mine drainage during rapid oxidation and precipitation of Fe oxides at near-neutral pH. *Appl. Geochem.* 78, 194-210.
- Busenberg, E., Plummer, L.N., 1982. The kinetics of dissolution of dolomite in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O systems at 1.5 to 65°C and 0 to 1 atm P<sub>CO2</sub>. *Am. J. Sci.* 282, 45-78.
- Bussière, B., 2010. Acid mine drainage from abandoned mine sites: problematic and reclamation approaches. In: *Proceedings of the International Symposium on Geoenvironmental Engineering*, Hangzhou, China, Chen, Y., Zhan, L., Tang, X. (Ed.), September 8-10.
- Calugaru, I.L., Neculita, C.M., Genty, T., Zagury, G.J., 2018. Metals and metalloids treatment in contaminated neutral effluents using modified materials. *J. Environ. Manage.* 212, 142-159.
- 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, Part A* 52, 117-126.
- 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.* 310, 48-55.

- Caraballo, M.A., Macías, F., Nieto, J.M., Castillo, J., Quispe, D., Ayora, C., 2011. Hydrochemical performance and mineralogical evolution of a dispersed alkaline substrate (DAS) remediating the highly polluted acid mine drainage in the full-scale passive treatment of Mina Esperanza (SW Spain). *Am. Mineral.* 96, 1270-1277.
- Cassidy, J., Lubberding, H.J., Esposito, G., Keesman, K.J., Lens, P.N., 2015. Automated biological sulphate reduction: a review on mathematical models, monitoring and bioprocess control. *FEMS Microbiol. Rev.*, 39, 823-853.
- Cha, J.S., Park, S.H., Jung, S.C., Ryu, C., Jeon, J.K., Shin, M.C., Park, Y.K., 2016. Production and utilization of biochar: a review. *J. Ind. Eng. Chem.* 40, 1-15.
- Centler, F., Shao, H., De Biase, C., Park, C.H., Regnier, P., Kolditz, O., Thullner, M., 2010. GeoSysBRNS—a flexible multidimensional reactive transport model for simulating biogeochemical subsurface processes. *Comput. Geosci.* 36, 397-405.
- Clark, D.L., Hobart, D.E., Neu, M.P., 1995. Actinide carbonate complexes and their importance in actinide environmental chemistry. *Chem. Rev.* 95, 25-48.
- 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.
- Cocos, I.A., Zagury, G.J., Clément, B., Samson, R., 2002. Multiple factor design for reactive mixture selection for use in reactive walls in mine drainage treatment. *Water Res.* 36, 167-177.
- Comba, S., Di Molfetta, A., Sethi, R., 2011. A comparison between field applications of nano-, micro-, and millimetric zero-valent iron for the remediation of contaminated aquifers. *Water Air Soil Pollut.* 215, 595-607.
- Consigny, A., Kratochvil, D., Côté, J.C., 2015. Commercial scale novel approaches to water treatment at remote sites in extreme cold climates. In: *Proceedings of Mine Water Solutions in Extreme Environments*, Vancouver, BC, Canada, April 12-15.
- Costa, M., Santos, E., Barros, R., Pires, C., Martins, M., 2009. Wine wastes as carbon source for biological treatment of acid mine drainage. *Chemosphere*, 75, 831-836.

- Couto, P.T., Rodriguez, R.P., Ribeiro, R., Valdivieso, G.A., 2017. How does the mass transfer restriction change the reaction's kinetic order for acid mine drainage treatment in an anaerobic bioreactor? In: Proceedings of the Frontiers International Conference on Wastewater Treatment and Modelling, Palermo, Italy, Mannina, G. (Ed.), May 21-24.
- Cravotta, C.A., Brady, K.B., 2015. Priority pollutants and associated constituents in untreated and treated discharges from coal mining or processing facilities in Pennsylvania, USA. *Appl. Geochem.* 62, 108-130.
- Dagenais, A.M., Aubertin, M., Bussière, B., Bernier, L., Cyr, J., 2001. Monitoring at the Lorraine mine site: a follow up on the remediation plan. In: Proceedings of the National Association of Abandoned Mine Land Programs Annual Conference, Athens, GA, USA, August 19-22.
- de Marsily G., 1986. Quantitative hydrogeology. Academic Press, New York.
- de Matos, L.P., Costa, P.F., Moreira, M., Gomes, P.C.S., de Queiroz Silva, S., Gurgel, L.V.A., Teixeira, M.C., 2018. Simultaneous removal of sulfate and arsenic using immobilized non-traditional SRB mixed culture and alternative low-cost carbon sources. *Chem. Eng. J.* 334, 1630-1641.
- De Pourcq, K., Ayora, C., García-Gutiérrez, M., Missana, T., Carrera, J., 2015. A clay permeable reactive barrier to remove Cs-137 from groundwater: column experiments. *J. Environ. Radioact.* 149, 36-42.
- Degens, B.P., 2012. Performance of pilot-scale sulfate-reducing bioreactors treating acidic saline water under semi-arid conditions. *Water Air Soil Pollut.* 223, 801-818.
- Mbonimpa, M., Bouda, M., Demers, I., Bnzaazoua, 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, 828-838.
- Deng, D., Weidhaas, J.L., Lin, L.S., 2016. Kinetics and microbial ecology of batch sulfidogenic bioreactors for co-treatment of municipal wastewater and acid mine drainage. *J. Hazard. Mater.* 305, 200-208.

- Doerr, N.A., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., 2005. Effects of a reactive barrier and aquifer geology on metal distribution and mobility in a mine drainage impacted aquifer. *J. Contam. Hydrol.* 78, 1-25.
- Drelich, J., Miller, J.D., 2012. Induction time measurements for air bubbles on chalcopyrite, bornite, and gold in seawater. In: *Proceeding of the International Symposium on Water in Mineral Processing*. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Seattle, WA, USA, Drelich, J. (Ed.), February 19-22.
- Drury, W.J., 2000. Modeling of sulfate reduction in anaerobic solid substrate bioreactors for mine drainage treatment. *Mine Water Environ.* 19, 19-29.
- Elberling, B., 2005. Temperature and oxygen control on pyrite oxidation in frozen mine tailings. *Cold Reg. Sci. Technol.* 41, 121-133.
- Elberling, B., 2001. Environmental controls of the seasonal variation in oxygen uptake in sulfidic tailings deposited in a permafrost-affected area. *Water Resour. Res.* 37, 99-107.
- Ethier, M.P., Bussière, B., Broda, S., Aubertin, M., 2018. Three-dimensional hydrogeological modeling to assess the elevated-water-table technique for controlling acid generation from an abandoned tailings site in Quebec, Canada. *Hydrogeol. J.* 26, 1201-1219.
- 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: *Proceedings of the Cold Regions Engineering: Sustainable Infrastructure Development in a Changing Cold Environment*, Quebec, QC, Canada, Morse, B., Doré, G. (Ed.), August 19-22.
- Ettner, D.C., 2007. Passive mine water treatment in Norway. In: *Proceedings of the International Mine Water Association (IMWA) Symposium*, Cagliari, Italy, Cidu, R., Frau, F. (Eds), May 27-31.
- Fahd, F., Khan, F., Hawboldt, K., Abbassi, R., 2014. Developing a novel methodology for ecological risk assessment of thiosalts. *Stoch. Environ. Res. Risk Assess.* 28, 383-391.
- Faisal, A.A.H., Sulaymon, A.H., Khaliefa, Q.M., 2018. A review of permeable reactive barriers as passive sustainable technology for groundwater remediation. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 15, 1123–1138.

- Feng, Q., Li, T., Qian, B., Zhou, L., Gao, B., Yuan, T., 2014. Chemical characteristics and utilization of coal mine drainage in China. *Mine Water Environ.* 33, 276-286.
- 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.
- Frau, F., Medas, D., Da Pelo, S., Wanty, R.B., Cidu, R., 2015. Environmental effects on the aquatic system and metal discharge to the Mediterranean Sea from a near-neutral zinc-ferrous sulfate mine drainage. *Water Air Soil Pollut.* 226, 55.
- Gault, K.B.F., Gammon, P., Fortin, D., 2015. A geochemical characterization of cold-water natural acid rock drainage at the Zn–Pb XY deposit, Yukon, Canada. *Appl. Geochem.* 62, 35-47.
- Geng, B., Jin, Z., Li, T., Qi, X., 2009. Kinetics of hexavalent chromium removal from water by chitosan-Fe<sup>0</sup> nanoparticles. *Chemosphere* 75, 825-830.
- 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, 686-695.
- 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, 1833-1843.
- Genty, T., Bussière, B., Paradie, M., Neculita, C.M., 2016. Passive biochemical treatment of ferriferous mine drainage: Lorraine mine site, Northern Quebec, Canada. In: *Proceedings of the IMWA, Leipzig, Germany, Carsten, D., Michael, P. (Ed.), July 11-15.*
- Genty, T., Bussière, B., Potvin, R., Benzaazoua, M., Zagury, G.J., 2012a. Dissolution of calcitic marble and dolomitic rock in high iron concentrated acid mine drainage: application to anoxic limestone drains. *Environ. Earth Sci.* 66, 2387-2401.
- 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., Neculita, C.M., Benzaazoua, M., Zagury, G., 2011. Passive treatment of acid mine drainage: Repeatability for sulphate reducing passive bioreactor column efficiency testing. In: Proceedings of the IMWA, Aachen, Germany, Rude, T.R.; Freund, A.; Wolkersdorfer, C. (Ed.), September 4-11.
- Gharasoo, M., Centler, F., Regnier, P., Harms, H., Thullner, M., 2012. A reactive transport modeling approach to simulate biogeochemical processes in pore structures with pore-scale heterogeneities. *Environ. Model. Softw.* 30, 102-114.
- Gibert, O., de Pablo, J., Cortina, J.L., Ayora, C., 2005. Municipal compost-based mixture for acid mine drainage bioremediation: Metal retention mechanisms. *Appl. Geochem.* 20, 1648-1657.
- Gogoi, H., Leiviskä, T., Heiderscheidt, E., Postila, H., Tanskanen, J., 2017. Removal of metals from mining Waste waters by utilization of natural and modified peat as sorbent materials. In: Proceedings of the IMWA, Lappeenranta, Finland, Wolkersdorfer, C., Sartz, L., Sillanpää, M., Häkkinen, A. (Ed.), June 25-30.
- Gould, W.D., Cameron, R., Morin, L., Bédard, P., Lortie, L., 2012. Effect of lactate/acetate and glucose amendments on low temperature performance of anaerobic bioreactors treating simulated mine drainage. In: Proceedings of the International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD), Ottawa, Canada, Price, W.A., Hogan C., Tremblay G. (Ed.), May 20-26.
- Government of Canada, 2008. National climate data and information archive. <http://climate.weather.gc.ca/> (accessed 20 March 2018).
- Guo, Q., Blowes, D.W., 2009. Biogeochemistry of two types of permeable reactive barriers, organic carbon and iron-bearing organic carbon for mine drainage treatment: Column experiments. *J. Contam. Hydrol.* 107, 128-139.
- Gusek, J.J., Schueck, J., 2004. Bench and pilot scale test results: Passive treatment of acid mine drainage (AMD) at the Fran coal mine, PA. In: Proceedings of the Tailings and Mine Waste Conference, Vail, CO, USA, Hinshaw, L. (Ed.), October 10-13.

- Harrington, J., Harrington, J., Lancaster, E., Gault, A. and Woloshyn, K., 2015. Bioreactor and in situ mine pool treatment options for cold climate mine closure at Keno Hill, YT. In: Proceedings of the ICARD/IMWA, Gecamin, Chile, Brown, A., Burgess, J., Castendyk, D., Kirk, L., McPhee, J., Seal, R., Williams, D., Wolkersdorfer, C., Bucknam, C., Carballo, M., Figueroa, L., McLemore, V., O’Kane, M., Wiertz, J., Wilson, W. (Ed.), April 20-24.
- Harris, M., Ragusa, S., 2001. Bioremediation of acid mine drainage using decomposable plant material in a constant flow bioreactor. *Environ. Geol.* 40, 1192-1204.
- Hedin, R., Weaver, T., Wolfe, N., Weaver, K., 2010. Passive treatment of acidic coal mine drainage: The Anna S mine passive treatment complex. *Mine Water Environ.* 29, 165-175.
- Hedin, R.S., 2008. Iron removal by a passive system treating alkaline coal mine drainage. *Mine Water Environ.* 27, 200-209.
- Hedrich, S., Johnson, D.B., 2012. A modular continuous flow reactor system for the selective bio-oxidation of iron and precipitation of schwertmannite from mine-impacted waters. *Bioresour. Technol.* 106, 44-49.
- Heikkinen, P.M., Räisänen, M.L., Johnson, R.H., 2009. Geochemical characterisation of seepage and drainage water quality from two sulphide mine tailings impoundments: acid mine drainage versus neutral mine drainage. *Mine Water Environ.* 28, 30-49.
- Hemsi, P.S., Shackelford, C.D., Figueroa, L.A., 2010. Calibration of reactive transport models for remediation of mine drainage in solid-substrate biocolumns. *J. Environ. Eng.* 136, 914-925.
- Henderson, A.D., Demond, A.H., 2011. Impact of solids formation and gas production on the permeability of ZVI PRBs. *J. Environ. Eng.* 137, 689-696.
- Herbert, R.B., 2003. Zinc immobilization by zero-valent Fe: surface chemistry and mineralogy of reaction products. *Mineral. Mag.* 67, 1285-1298.
- Huang, L., Liu, G., Dong, G., Wu, X., Wang, C., Liu, Y., 2017. Reaction mechanism of zero-valent iron coupling with microbe to degrade tetracycline in permeable reactive barrier (PRB). *Chem. Eng. J.* 316, 525-533.



- Huminicki, D.M., Rimstidt, J.D., 2008. Neutralization of sulfuric acid solutions by calcite dissolution and the application to anoxic limestone drain design. *Appl. Geochem.* 23, 148-165.
- Iii, C.A.C., Trahan, M.K., 1999. Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage. *Appl. Geochem.* 14, 581-606.
- Indraratna, B., Pathirage, P.U., Rowe, R.K., Banasiak, L., 2014. Coupled hydro-geochemical modelling of a permeable reactive barrier for treating acidic groundwater. *Comput. Geotech.* 55, 429-439.
- Jacques, D., Šimůnek, J., Mallants, D., van Genuchten, M.T., 2018. The HPx software for multicomponent reactive transport during variably-saturated flow: Recent developments and applications. *J. Hydrol. Hydromech.* 66, 211-226.
- Jamil, I., 2013. Bioremediation for acid mine drainage: Organic solid waste as carbon sources for sulfate-reducing bacteria: A review. In: *Proceedings of the Malaysian Postgraduate Conference, Sydney, Australia, Noor, M.M., Rahman M.M., Ismail, J. (Ed.), July 4-5.*
- Janin A., Ness I., Wilbur S., 2015. Arsenic, antimony and selenium removal from mine water by anaerobic bioreactors at laboratory scale. Yukon Research Centre, YT, Canada, pp. 99.
- Janin, A., Harrington, J., 2015. Performances of lab-scale anaerobic bioreactors at low temperature using Yukon native microorganisms. In: *Proceedings of the Mine Water Solutions in Extreme Environments, Vancouver, BC, Canada, April 12-15.*
- Jeen, S.W., Bain, J.G., Blowes, D.W., 2014. Evaluation of mixtures of peat, zero-valent iron and alkalinity amendments for treatment of acid rock drainage. *Appl. Geochem.* 43, 66-79.
- Johnson, D.B., 2013. Development and application of biotechnologies in the metal mining industry. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 7768-7776.
- Johnson, D.B., 2006. Biohydrometallurgy and the environment: intimate and important interplay. *Hydrometallurgy*, 83, 153-166.
- Johnson, D.B., Hallberg, K.B., 2005. Acid mine drainage remediation options: A review. *Sci. Total Environ.* 338, 3-14.

- Jones, A., Rogerson, M., Greenway, G., Mayes, W.M., 2015. Zinc uptake from circumneutral mine drainage in freshwater biofilms: new insights from in vitro experiments. *Mine Water Environ.* 34, 295-307.
- Karri, S., Sierra-Alvarez, R., Field, J.A., 2005. Zero valent iron as an electron-donor for methanogenesis and sulfate reduction in anaerobic sludge. *Biotechnol. Bioeng.* 92, 810-819.
- Kaushal, S.S., Groffman, P.M., Likens, G.E., Belt, K.T., Stack, W.P., Kelly, V.R., Band, L.E., Fisher, G.T., 2005. Increased salinization of fresh water in the northeastern United States. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 102, 13517-13520.
- Kawaja, J.D.E, Gould, W.D., Morin, L., Mattes, A., Duncan, W.F.A., 2006. A performance comparison of arsenic, cadmium and zinc treatment in a duplicate column study of an anaerobic bioreactor operated at 4°C and 25°C. In: *Proceedings of the BC Mine Reclamation Symposium*, Smithers, BC, Canada, June 19-22.
- Kefeni, K.K., Msagati, T.A., Mamba, B.B., 2017. Acid mine drainage: Prevention, treatment options, and resource recovery: A review. *J. Clean. Prod.* 151, 475-493.
- Kerker, S., Loka Bharathi, P., 2007. Stimulation of sulfate-reducing activity at salt-saturation in the salterns of Ribandar, Goa, India. *Geomicrobiol. J.* 24, 101-110.
- Klimkova, S., Cernik, M., Lacinova, L., Filip, J., Jancik, D., Zboril, R., 2011. Zero-valent iron nanoparticles in treatment of acid mine water from in situ uranium leaching. *Chemosphere* 82, 1178-1184.
- Knapp, R., 1987. The biogeochemistry of acid generation in sulfide tailings and waste rock. In: *Proceedings of the Acid Mine Drainage Seminar/Workshop*, Halifax, NS, Canada, Blakeman, B., Scott, J., Guilcher, M., Ferguson, K., Worgan J., (Ed.), March 23-26.
- Komnitsas, K., Bazdanis, G., Bartzas, G., 2016. Efficiency of composite permeable reactive barriers for the removal of Cr (VI) from leachates. *Desalin. Water Treat.* 57, 8990-9000.
- Komnitsas, K., Xenidis, A., Adam, K., 1995. Oxidation of pyrite and arsenopyrite in sulphidic spoils in Lavrion. *Miner. Eng.* 8, 1443-1454.

- Komnitsas, K., Bartzas, G., Paspaliaris, I., 2004. Efficiency of limestone and red mud barriers: laboratory column studies. *Miner. Eng.* 17, 183-194.
- Kumar, N., Omoregie, E.O., Rose, J., Masion, A., Lloyd, J.R., Diels, L., Bastiaens, L., 2014. Inhibition of sulfate reducing bacteria in aquifer sediment by iron nanoparticles. *Water Res.* 51, 64-72.
- Kurniawan, T.A., Chan, G.Y., Lo, W.H., Babel, S., 2006. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chem. Eng. J.* 118, 83-98.
- Kuyucak, N., 2014. Management of thiosalts in mill effluents by chemical oxidation or buffering in the lime neutralization process. *Miner. Eng.* 60, 41-50.
- Kuyucak, N., Yaschyshyn, D., 2007. Managing thiosalts in mill effluents, studies conducted at Kidd metallurgical site. In: *Proceedings of the International Conference on Mining and the Environment*, Sudbury, ON, Canada, October 19-27.
- 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 ICARD*, Missouri, MO, USA, St. Louis, MO., Barnhisel, R.I. (Ed.), March 26-30.
- Lacelle, D., Doucet, A., Clark, I.D., Lauriol, B., 2007. Acid drainage generation and seasonal recycling in disturbed permafrost near Eagle Plains, Northern Yukon Territory, Canada. *Chem. Geol.*, 243, 157-177.
- Lakshmipathy, R., Sarada, N.C., 2013. Application of watermelon rind as sorbent for removal of nickel and cobalt from aqueous solution. *Int. J. Miner. Process.* 122, 63-65.
- Lee, W.C., Lee, S.W., Yun, S.T., Lee, P.K., Hwang, Y.S., Kim, S.O., 2016. A novel method of utilizing permeable reactive kiddle (PRK) for the remediation of acid mine drainage. *J. Hazard. Mater.* 301, 332-341.
- Lewis A.E., 2010. Review of metal sulphide precipitation. *Hydrometallurgy* 104, 222-234.
- Lillicrap, A. and George, R.J., 2010. The distribution and origins of acid groundwaters in the South West Agricultural Area. Technical Report, Department of Agriculture and Food, Western Australia, pp. 76.

- Lindsay, M.B., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., Gould, W.D., 2008. Zero-valent iron and organic carbon mixtures for remediation of acid mine drainage: Batch experiments. *Appl. Geochem.* 23, 2214-2225.
- Linklater, C.M., Sinclair, D.J., Brown, P.L., 2005. Coupled chemistry and transport modelling of sulphidic waste rock dumps at the Aitik mine site, Sweden. *Appl. Geochem.* 20, 275-293.
- Littlejohn, P., Kratochvil, D., Consigny, A., 2015. Using novel technology for residue management and sustainable mine closure. In: *Proceedings of Mine Closure*, Vancouver, BC, Canada, Fourie, A.B., Tibbett, M., Sawatsky L., van Zyl, D. (Ed.), June 1-3.
- Logan, M.V., Reardon, K.F., Figueroa, L.A., McLain, J.E., Ahmann, D.M., 2005. Microbial community activities during establishment, performance, and decline of bench-scale passive treatment systems for mine drainage. *Water Res.* 39, 4537-4551.
- Macías, F., Pérez-López, R., Caraballo, M.A., Sarmiento, A.M., Cánovas, C.R., Nieto, J.M., Manuel Olías, M., Ayora, C., 2017. 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, 4506-4516.
- Macías, F., Caraballo, M.A., Rötting, T.S., Pérez-López, R., Nieto, J.M., Ayora, C., 2012. From highly polluted Zn-rich acid mine drainage to non-metallic waters: Implementation of a multi-step alkaline passive treatment system to remediate metal pollution. *Sci. Total Environ.* 433, 323-330.
- MacQuarrie, K.T., Mayer, K.U., 2005. Reactive transport modeling in fractured rock: A state-of-the-science review. *Earth-Sci. Rev.* 72, 189-227.
- Maqsoud, A., Neculita, C.M., Bussière, B., Benzaazoua, M., Dionne, J., 2016. Impact of fresh tailing deposition on the evolution of groundwater hydrogeochemistry at the abandoned Manitou mine site, Quebec, Canada. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 9054-9072.
- Maqsoud, A., Bussière, B., Aubertin, M., Plante, B., Cyr, J., 2012. Tracer tests to evaluate hydraulic residence time in limestone drains: Case study of the Lorraine site, Latulipe, Québec, Canada. *Int. J. Min. Reclam. Environ.* 26, 275-291.

- Maqsoud, 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, Québec. In: Proceedings of the International Conference on Mining and the Environment, Sudbury, ON, Canada, October 19-27.
- 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, 195–211.
- Mayer, K.U., Frind, E.O., Blowes, D.W., 2002. Multicomponent reactive transport modeling in variably saturated porous media using a generalized formulation for kinetically controlled reactions. *Water Resour. Res.* 38, 13-1-13-21.
- Mayes, W.M., Potter, H.A.B., Jarvis, A.P., 2009. Novel approach to zinc removal from circum-neutral mine waters using pelletised recovered hydrous ferric oxide. *J. Hazard. Mater.* 162, 512-520.
- MEND (Mine Environment Neutral Drainage Program), 2014. Study to identify BATEA for the management and control of effluent quality from mines: MEND Report 3.50.1, 527 pp.
- MEND, 2006. Update on cold temperature effects on geochemical weathering. Programme de neutralisation des eaux de drainage dans l'environnement minier. MEND Rapport 1.61.6, 103 pp.
- MERN (Ministère de l'Énergie et des Ressources Naturelles), 2017, Guidelines for preparing mine closure plans in Québec, MERN Report, 78 pp.
- Miranda-Trevino, J.C., Pappoe, M., Hawboldt, K., Bottaro, C., 2013. The importance of thiosalts speciation: Review of analytical methods, kinetics, and treatment. *Critical reviews in Environ. Sci. Technol.* 43, 2013-2070.
- Mohan, D., Chander, S., 2006. Single, binary, and multicomponent sorption of iron and manganese on lignite. *J. Colloid Interface Sci.* 299, 76-87.
- Molson, J., Fala, O., Aubertin, M., Bussière, B., 2005. Numerical simulations of pyrite oxidation and acid mine drainage in unsaturated waste rock piles. *J. Contam. Hydrol.* 78, 343-371.

- Moncur, M., Ptacek, C., Blowes, D., Jambor, J., 2005. Release, transport and attenuation of metals from an old tailings impoundment. *Appl. Geochem.* 20, 639-659.
- Moodley, I., Sheridan, C. M., Kappelmeyer, U., Akcil, A., 2018. Environmentally sustainable acid mine drainage remediation: Research developments with a focus on waste/by-products. *Miner. Eng.* 126, 207-220.
- Mujuru, M., Mutanga, S.S., 2016. Management and mitigation of acid mine drainage in South Africa: Input for mineral beneficiation in Africa. Africa Institute of South Africa, South Africa, ISBN: 9780798304986.
- Murdock, D.J., Fox, J.R.W., Bensley, J.G., 1994. Treatment of acid mine drainage by the high density sludge process. In: *Proceedings of the International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and the International Conference on the Abatement of Acidic Drainage*, Pittsburgh, PA, USA, April 24-29.
- Neculita, C.M., Zagury, G.J., Bussière, B., 2008a. Effectiveness of sulfate-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. *Appl. Geochem.* 23, 3545-3560.
- Neculita, C.M., Zagury, G.J., Bussière, B., 2007. Passive treatment of acid mine drainage in bioreactors using sulfate-reducing bacteria. *J. Environ. Qual.* 36, 1-16.
- Nedwell, D.B., Abram, J.W., 1979. Relative influence of temperature and electron donor and electron acceptor concentrations on bacterial sulfate reduction in saltmarsh sediment. *Microbial Ecol.* 5, 67-72.
- Ness, I., Janin, A., Stewart, K., 2014. Passive treatment of mine impacted water in cold climates: A review. Yukon Research Centre, Yukon College, 56 pp.
- Ng, G.H., Yourd, A.R., Johnson, N.W., Myrbo, A.E., 2017. Modeling hydrologic controls on sulfur processes in sulfate impacted wetland and stream sediments. *J. Geophys. Res. Biogeosci.* 122, 2435-2457.

- Nielsen, G., Coudert, L., Janin, A., Mercier, G., Blais, J.F., 2019. Influence of organic carbon sources on metal removals from mine impacted water using sulfate-reducing bacteria bioreactors in cold climates. *Mine Water Environ.* <https://doi.org/10.1007/s10230-018-00580-3>.
- Nielsen, G., Hatam, I., Abuan, K.A., Janin, A., Coudert, L., Blais, J.F., Mercier, G., Baldwin, S., 2018a. Semi-passive in-situ pilot scale bioreactor successfully removed sulfate and metals from mine impacted water under subarctic climatic conditions. *Water Res.* 140, 268-279.
- Nielsen, G., Janin, A., Coudert, L., Blais, J.F., Mercier, G., 2018b. Performance of sulfate-reducing passive bioreactors for the removal of Cd and Zn from mine drainage in a cold climate. *Mine Water Environ.* 37, 42-55.
- Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Canovas, C.R., Olias, M., Ayora, C., 2013. Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt: 1. Hydrochemical characteristics and pollutant load of the Tinto and Odiel rivers. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 7509-7519.
- Nordstrom, D.K., Blowes, D.W., Ptacek, C.J., 2015. Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update. *Appl. Geochem.* 57, 3-16.
- Obiri-Nyarko, F., Grajales-Mesa, S.J., Malina, G., 2014. An overview of permeable reactive barriers for in situ sustainable groundwater remediation. *Chemosphere* 111, 243-259.
- Odom, J.M., Postgate, J.R., Singleton, R.J., 2013. *The sulfate-reducing bacteria: contemporary perspectives*. Springer Science and Business Media, New York.
- Offeddu, F.G., Cama, J., Soler, J.M., Dávila, G., McDowell, A., Craciunescu, T., Tiseanu, I., 2015. Processes affecting the efficiency of limestone in passive treatments for AMD: Column experiments. *J. Environ. Chem. Eng.* 3, 304-316.
- Oren, A., 2011. Thermodynamic limits to microbial life at high salt concentrations. *Environ. Microbiol.* 13, 1908-1923.
- Pabst, T., Molson, J., Aubertin, M., Bussière, B., 2017. Reactive transport modelling of the hydro-geochemical behaviour of partially oxidized acid-generating mine tailings with a monolayer cover. *Appl. Geochem.* 78, 219-233.

- Panda, S., Mishra, S., Akcil, A., 2016. Bioremediation of acidic mine effluents and the role of sulfidogenic biosystems: a mini-review. *Euro-Mediterranean J. Environ. Integration* 1, 1-8.
- Parbhakar-Fox, A., Lottermoser, B.G., 2015. A critical review of acid rock drainage prediction methods and practices. *Miner. Eng.* 82, 107-124.
- Parkhurst, D.L.A., Appelo, C.A.J., 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2) – a computer program for speciation, and inverse geochemical calculations. Geological Survey Water-Resources Investigations Report, US, 99–4259.
- Pearce, T.D., Ford, J.D., Prno, J., Duerden, F., Pittman, J., Beaumier, M., Berrang-Ford, L., Smit, B., 2011. Climate change and mining in Canada. *Mitig. Adapt. Strat. Glob. Change* 16, 347–368.
- Peppas, A., Komnitsas, K., Halikia, I., 2000. Use of organic covers for acid mine drainage control. *Miner. Eng.* 13, 563-574.
- 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, 1830-1844.
- Potgieter-Vermaak, S., Potgieter, J., Monama, P., Van Grieken, R., 2006. Comparison of limestone, dolomite and fly ash as pre-treatment agents for acid mine drainage. *Miner. Eng.* 19, 454-462.
- 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. PhD thesis, Applied Sciences, UQAT, Rouyn-Noranda, QC, Canada.
- 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, 17575–17589.
- 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, 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., Zagury, G.J., 2016. Effectiveness of various dispersed alkaline substrates for the pre-treatment of ferriferous acid mine drainage. *Appl. Geochem.* 73, 13-23.
- Ramirez, I., Mottet, A., Carrère, H., Déléris, S., Vedrenne, F., Steyer, J.P., 2009. Modified ADM1 disintegration/hydrolysis structures for modeling batch thermophilic anaerobic digestion of thermally pretreated waste activated sludge. *Water Res.* 43, 3479-3492.
- Reisinger, R., Gusek, J., Richmond, T., 2000. Pilot-scale passive treatment test of contaminated waters at the historic Ferris-Haggarty Mine, Wyoming. In: *Proceedings of the ICARD*, Denver, USA, May 21-24.
- Reisman, D., Rutkowski, T., Smart, P., Gusek, J., Sieczkowski, M., 2009. Passive treatment and monitoring at the Standard Mine Superfund site, Crested Butte, CO. In: *Proceedings of the National Meeting of the ASMR*, Billings, USA, Barnhisel R.I. (Ed.), May 30-June 5.
- Robador, A., Brüchert, V., Jørgensen, B.B., 2009. The impact of temperature change on the activity and community composition of sulfate-reducing bacteria in arctic versus temperate marine sediments. *Environ. Microbiol.* 11, 1692-1703.
- 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, 1660-1674.
- Rutkowski, T., 2013. Passive treatment of mining influenced wastewater at the standard mine superfund site, Crested Butte, Colorado, USA. In: *Proceedings of the Mine Water Solutions in Extreme Environments*, Lima, Peru, April 15-17.
- Sánchez-Andrea, I., Sanz, J.L., Bijmans, M.F., Stams, A.J., 2014. Sulfate reduction at low pH to remediate acid mine drainage. *J. Hazard. Mater.* 269, 98-109.
- Sand, W., Rohde, K., Sobotke, B., Zenneck, C., 1992. Evaluation of *Leptospirillum ferrooxidans* for leaching. *Appl. Environ. Microbiol.* 58, 85-92.

- Santos, A.L., Johnson, D.B., 2017. The effects of temperature and pH on the kinetics of an acidophilic sulfidogenic bioreactor and indigenous microbial communities. *Hydrometallurgy* 168, 116-120.
- Shabalala, A.N., Ekolu, S.O., Diop, S., Solomon, F., 2017. Pervious concrete reactive barrier for removal of heavy metals from acid mine drainage– column study. *J. Hazard. Mater.* 323, 641-653.
- Sierra, C.A., Trumbore, S.E., Davidson, E.A., Vicca, S., Janssens, I., 2015. Sensitivity of decomposition rates of soil organic matter with respect to simultaneous changes in temperature and moisture. *J. Adv. Model. Earth Sy.* 7, 335-356.
- Silva A.M., Lima R.M.F., Leão V.A., 2012. Mine water treatment with limestone for sulfate removal. *J. Hazard. Mater.* 221, 45-55.
- 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, 133-153.
- Smith, L. J., Bailey, B.L., Blowes, D.W., Jambor, J.L., Smith, L., Segó, D.C., 2013. The Diavik Waste Rock Project: Initial geochemical response from a low sulfide waste rock pile. *Appl. Geochem.* 36, 210-221.
- Snape, I., Morris, C.E., Cole, C.M., 2001. The use of permeable reactive barriers to control contaminant dispersal during site remediation in Antarctica. *Cold Reg. Sci. Technol.* 32, 157-174.
- Song, H., Yim, G.J., Ji, S.W., Nam, I.H., Neculita, C.M., Lee, G., 2012. Performance of mixed organic substrates during treatment of acidic and moderate mine drainage in column bioreactors. *J. Environ. Eng.* 138: 1077-1084.
- Statham, T.M., Stark, S.C., Snape, I., Stevens, G.W., Mumford, K.A., 2016. A permeable reactive barrier (PRB) media sequence for the remediation of heavy metal and hydrocarbon contaminated water: A field assessment at Casey Station, Antarctica. *Chemosphere* 147, 368-375.

- Statham, T.M., Mumford, K.A., Rayner, J.L., Stevens, G.W., 2015. Removal of copper and zinc from ground water by granular zero-valent iron: A dynamic freeze-thaw permeable reactive barrier laboratory experiment. *Cold Reg. Sci. Technol.* 110, 120-128.
- Su, D., Mayer, K.U., MacQuarrie, K.T., 2017. Parallelization of MIN3P-THCm: A high performance computational framework for subsurface flow and reactive transport simulation. *Environ. Modell. Softw.* 95, 271-289.
- Sudicky, E.A., Hwang, H.T., Illman, W.A., Wu, Y.S., Kool, J.B., Huyakorn, P., 2013. A semi-analytical solution for simulating contaminant transport subject to chain-decay reactions. *J. Contam. Hydrol.* 144, 20-45.
- Sun, W., Nešić, S., Woollam, R., 2009. The effect of temperature and ionic strength on iron carbonate ( $\text{FeCO}_3$ ) solubility limit. *Corros. Sci.* 51, 1273-1276.
- Suponik, T., 2015. Zero-valent iron for removal of inorganic contaminations from low pH water. *Environ. Prot. Eng.* 41, 15-27.
- Suponik, T., Winiarski, A., Szade, J., 2015. Species formed on iron surface during removal of copper ions from aqueous solutions. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 51, 731-743.
- Tarutis, W.J., Unz, R.F., 1994. Using decomposition kinetics to model the removal of mine water pollutants in constructed wetlands. *Water Sci. Technol.* 29, 219-226.
- Thacher, R., Hsu, L., Ravindran, V., Nealson, K.H., Pirbazari, M., 2015. Modeling the transport and bioreduction of hexavalent chromium in aquifers: Influence of natural organic matter. *Chem. Eng. Sci.* 138, 552-565.
- Therrien, R., Sudicky, E., 1996. Three-dimensional analysis of variably-saturated flow and solute transport in discretely-fractured porous media. *J. Contam. Hydrol.* 23, 1-44.
- Torres, E., Lazano, A., Macias, F., Gomez-Arias, A., Castillo, J., Ayora, C., 2018. Passive elimination of sulfate and metals from acid mine drainage using combined limestone and barium carbonate systems. *J. Clean. Prod.* 182, 114-123.
- Trumm, D., Pope, J., 2015. Passive treatment of neutral mine drainage at a metal mine in New Zealand using an oxidizing system and slag leaching bed. *Mine Water Environ.* 34, 430-441.

- USEPA (US Environmental Protection Agency), 2014. Reference guide to treatment technologies for mining-influenced water. Report EPA 542- R-14-001, 94 pp.
- Vallero, M.V., Lettinga, G., Lens, P.N., 2005. High rate sulfate reduction in a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBaR) at high salinity. *J. Membr. Sci.* 253, 217-232.
- Vallero, M.V., Sipma, J., Lettinga, G., Lens, P.N., 2004. High-rate sulfate reduction at high salinity (up to 90 mS.cm<sup>-1</sup>) in mesophilic UASB reactors. *Biotechnol. Bioeng.* 86, 226-235.
- Van Dam, R.A., Harford, A.J., Lunn, S.A., Gagnon, M.M., 2014. Identifying the cause of toxicity of a saline mine water. *PLoS ONE* 9, e106857.
- Van den Brand, T.P., Roest, K., Chen, G.H., Brdjanovic, D., van Loosdrecht, M.C., 2015. Effects of chemical oxygen demand, nutrients and salinity on sulfate-reducing bacteria. *Environ. Eng. Sci.* 32, 858-864.
- Vasquez, Y., Escobar, M.C., Saenz, J.S., Quiceno-Vallejo, M.F., Neculita, C.M., Arbeli, Z., Roldan, F., 2018. Effect of hydraulic retention time on microbial community in biochemical passive reactors during treatment of acid mine drainage. *Bioresour. Technol.* 247, 624-632.
- Vincent, S., Dale, C., Young, B., Laliberté, M., Pouzenc, A., 2016. Gold mine effluent treatment: cyanide compounds and total nitrogen biodegradation using moving bed biofilm reactor. In: *Proceedings of the Water Environment Federation*, 7, 5636-5651.
- Waite, T., Davis, J., Payne, T., Waychunas, G., Xu, N., 1994. Uranium (VI) adsorption to ferrihydrite: Application of a surface complexation model. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 5465-5478.
- Wang, L.P., Ponou, J., Matsuo, S., Okaya, K., Dodbiba, G., Nazuka, T., Fujita, T., 2013. Integrating sulfidization with neutralization treatment for selective recovery of copper and zinc over iron from acid mine drainage. *Miner. Eng.* 45, 100-107.
- Warrender, R., Pearce, N.J., 2007. Remediation of circum-neutral, low-iron waters by permeable reactive media. In: *Proceedings of IMWA Symposium, Cagliari, Italy*. Cidu R., Frau F. (Ed.), May 27-31.

- Westholm, L.J., Repo, E., Sillanpää, M., 2014. Filter materials for metal removal from mine drainage—a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 9109-9128.
- Westrich, J.T., Berner, R.A., 1984. The role of sedimentary organic matter in bacterial sulfate reduction: The G model tested. *Limnol. Oceanogr.* 29, 236-249.
- White, A.F., Brantley, S.L., 2003. The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in the laboratory and field? *Chem. Geol.* 202, 479-506.
- Wilkin, R.T., McNeil, M.S., 2003. Laboratory evaluation of zero-valent iron to treat water impacted by acid mine drainage. *Chemosphere* 53, 715-725.
- Wilson, D., Amos, R.T., Blowes, D.W., Langman, J.B., Ptacek, C.J., Smith, L., Segó, D.C., 2018. Diavik waste rock project: A conceptual model for temperature and sulfide-content dependent geochemical evolution of waste rock—Laboratory scale. *Appl. Geochem.* 89, 160-172.
- Wolkersdorfer, C., Qonya, B., 2017. Passive mine water treatment with a full scale, containerized vertical flow reactor at the abandoned Metsämonttu mine site, Finland. In: Proceedings of the IMWA, Lappeenranta, Finland, Wolkersdorfer C., Sartz L., Sillanpää M., Häkkinen A. (Ed.), June 25-30.
- Xu, Y., Wang, C., Hou, J., Wang, P., You, G., Miao, L., Lv, B., Yang, Y. and Zhang, F., 2017. Application of zero valent iron coupling with biological process for wastewater treatment: a review. *Rev. Environ. Sci. Bio.* 16, 667-693.
- Xu, T., White, S.P., Pruess, K., Brimhall, G.H., 2000. Modeling of pyrite oxidation in saturated and unsaturated subsurface flow systems. *Transport Porous Med.* 39, 25-56.
- Yim, G., Ji, S., Cheong, Y., Neculita, C.M., Song, H., 2015. The influences of the amount of organic substrate on the performance of pilot-scale passive bioreactors for acid mine drainage treatment. *Environ. Earth Sci.* 73, 4717-4727.
- Zagury, G.J., Kulnieks, V.I., Neculita, C.M., 2006. Characterization and reactivity assessment of organic substrates for sulphate-reducing bacteria in acid mine drainage treatment. *Chemosphere* 64, 944-954.

Zaluski, M., Trudnowski, J., Harrington-Baker, M., Bless, D., 2003. Post-mortem findings on the performance of engineered SRB field-bioreactors for acid mine drainage control. In: Proceedings of the ICARD, Cairns, Australia, July 14-17.

## CHAPITRE 3    ARTICLE 2 - EFFICIENCY OF BATCH BIOCHEMICAL REACTORS FOR MINE DRAINAGE TREATMENT AT LOW TEMPERATURE AND HIGH SALINITY<sup>2</sup>

Ce chapitre a été publié en mars 2019 dans la revue *Applied Geochemistry*.

### 3.1 Résumé

Les réacteurs passifs biochimiques (RPB) représentent une technologie efficace et prometteuse pour le traitement du drainage minier moyennement contaminé en milieu tempéré ou semi-aride. Cependant, la performance du RBP est peu connue en climats nordiques, caractérisés par des faibles températures (<4°C) et souvent par des salinités élevées (jusqu'à 20g/L), en plus de la qualité très variable du drainage minier. Dans la présente étude, 20 RPB contenant du fer zéro-valent (FZV) et des matières naturelles/résiduelles (cendres, copeaux d'érable/ sciure de bois, sable et boues), dans différentes proportions, ont été testés en mode batch. Les essais ont été effectués durant 57 jours, avec deux types de drainage minier [drainage minier acide (DMA) et drainage minier neutre (DMN)], à deux températures (5 et 22°C) et deux salinités (0 et 25g/L). L'objectif était d'évaluer l'effet simultané de la basse température et la forte salinité sur la performance du RPB pour l'enlèvement des métaux et des sulfates. Les résultats ont montré que les mélanges les plus prometteurs pour le traitement du DMN et du DMA contenaient au moins 30% de matières cellulosiques. Ces mélanges ont permis d'assurer une efficacité satisfaisante pour l'enlèvement des métaux (>87%) et des sulfates (100%), à 22°C pour le drainage minier non salin. Lorsque la salinité a augmenté de 0 à 25g/L, l'enlèvement des métaux (Fe, Ni et Cu) a diminué à <9% et <5% pour DMN et le DMA, respectivement. Pour les sulfates, l'enlèvement a diminué de plus de 54% pour le DMA, mais il est demeuré élevé pour le DMN. À 5°C, l'efficacité de traitement a diminué de 93% pour l'enlèvement des sulfates et de 19% pour les métaux. Les faibles températures ont des effets plus accentués sur l'efficacité des RPB. L'effet

---

<sup>2</sup> Ben Ali, H.E., Neculita, C.M., Molson, J.W., Maqsood, A., Zagury, G.J., 2019. Efficiency of batch biochemical reactors for mine drainage treatment at low temperature and high salinity. *Applied Geochemistry*, 103, 40-49.

simultané des deux paramètres (faible température et forte salinité) a réduit d'avantage les performances du système de traitement et a été plus prononcé pour le DMA, avec des diminutions supérieures à 97% pour les sulfates et à 28% pour les métaux.

**Mots-clés:** Drainage minier acide, drainage minier neutre, réacteurs batch, climat froid, salinité.

### 3.2 Abstract

Passive biochemical reactors (PBRs) are an effective and promising technology for the treatment of mine drainage with moderate contamination in temperate or semi-arid climates. However, PBR performance is poorly known in northern climates, characterized by low temperatures ( $<4^{\circ}\text{C}$ ) and often by high salinities (up to 20 g/L), in addition to the highly variable quality of mine drainage. In the present study, twenty PBRs containing mixtures of zero-valent iron (ZVI) and natural/residual materials (ash, maple chips/ sawdust, sand and sludge), in different proportions, were tested in batch mode. The testing was carried out for a period of 57 days, with two mine drainage types [acid mine drainage (AMD) and neutral mine drainage (NMD)], at two temperatures (5 and  $22^{\circ}\text{C}$ ) and two salinities (0 and 25 g/L). The objective was to assess the simultaneous effect of low temperature and high salinity on PBR performance through comparative evaluation of metal and sulfate removal. The results showed that the most promising mixtures for NMD and AMD treatment contained at least 30 % cellulosic materials. These mixtures gave satisfactory efficiency of metal ( $>87\%$ ) and sulfate (100%) removal, at  $22^{\circ}\text{C}$  and for non-saline mine drainage. When salinity increased from 0 to 25 g/L, metal removal (Fe, Ni and Cu) decreased to  $< 9\%$  and  $< 5\%$  for NMD and AMD, respectively. For sulfate, removal efficiency decreased by over 54 % for AMD, but remained high for NMD. At  $5^{\circ}\text{C}$ , removal efficiency decreased by at least 93 % for sulfate and at least 19 % for metals. Low temperatures have more detrimental impacts on the efficiency of PBRs. The simultaneous effect of both parameters (low temperature and high salinity) further reduced the performance of the treatment system and was more pronounced for the AMD, with reductions of over 97 % for sulfates and over 28 % for metals.

**Keywords:** Acid mine drainage, contaminated neutral drainage, batch reactors, cold climate, salinity



### 3.3 Introduction

Contaminated water from the prolonged exposure of mine tailings and waste rock to air and water is known as mine drainage. The most common types of mine drainage are acid mine drainage (AMD) and contaminated neutral drainage (NMD), both characterized by variable concentrations of metals and sulfate, in addition to acidic pH in the case of AMD (Nordstrom et al., 2015). When the concentration of total dissolved solids exceeds  $10,000 \text{ mg L}^{-1}$ , mine drainage is known as saline mine drainage. Mine drainage generally requires treatment before being discharged into the natural environment (MMER, 2018; USEPA, 2014).

Application of passive biochemical reactors (PBRs) is a promising technology for the treatment of mine drainage with moderate contamination levels under temperate or semi-arid climates (Skousen et al., 2017; USEPA, 2014). PBRs enable the treatment of metals in mine drainage through four different mechanisms: sorption, ion exchange, precipitation and co-precipitation. The preferred mechanism is precipitation in the form of sulfides, which is based on microbiological activity in which sulfate-reducing bacteria (SRB) reduce sulfates to hydrogen sulfides which in turn precipitate metals in the form of sulfides (Widdel, 1988). PBRs generally use reactive mixtures consisting of a source of organic matter (e.g., wood chips), a neutralizing agent (e.g., calcite or wood ash), an inoculum of SRB (e.g., sludge, sediments) and a structuring agent (e.g., sand, gravel) (Cocos et al., 2002). The neutralizing agents aim to increase pH and alkalinity, and buffer the acidity. However, some neutralizing agents, such as wood ash, when used in reactive mixtures for the treatment of NMD, can increase the pH above the legally allowed limits (9.5) and thus require a pH correction of the treated effluent (Calugaru et al., 2017). Organic matter, such as wood chips/sawdust and peat, are mainly used as a carbon source for SRB and material for metal sorption (Skousen et al., 2017). Moreover, the incorporation of zero-valent iron (ZVI), as a component of the reactive mixture in PBRs, has often been attempted over the past 10 years (Guo and Blowes, 2009; Huang et al., 2017; Lindsay et al., 2008). Indeed, due to its reducing properties and high sorption capacity (metal sorption onto iron oxides following  $\text{Fe}^0$  oxidation), ZVI can improve metal removal by transforming the metals into less soluble forms by changing their oxidation state and/or by adsorption (Guo and Blowes, 2009; Jeen et al., 2014). In addition, ZVI promotes the precipitation of metals in the form of sulfides by the generation of  $\text{H}_2$  (g), which is subsequently used by autotrophic SRB, such as *Desulfobacter*

*hydrogenophilus*, as an electron donor for sulfate reduction (Karri et al., 2005). However, both aerobic and anaerobic ZVI corrosion can increase the total dissolved iron in the treated water/effluent (Guo and Blowes, 2009; Jeen et al., 2014), following equations 3.1 and 3.2, respectively:



To ensure the performance and longevity of PBRs, careful selection of a suitable reactive mixture is necessary (Waybrant et al., 1998; Zagury et al., 2006). The composition of the reactive mixtures essentially depends on material availability at or near the mine site, as well as on the mine drainage quality and operating conditions.

In northern climates, the performance of PBRs is challenging due to the low temperature (<4°C), high salinity (up to 20 g/L) and highly variable quality of the mine drainage (Ben Ali et al., 2019). Low temperatures generally reduce the efficiency of PBRs due to the slower kinetics of the biogeochemical processes. At the Nickel Rim mine site (Ontario, Canada), for example, full-scale treatment of AMD over 3 years (with initial SO<sub>4</sub> concentrations of 2.3-3.4 g/L), showed that sulfate removal efficiency in summer (with an average temperature T<sub>avg</sub>=16°C) was nearly twice as high as in winter (T<sub>avg</sub>=2°C) (Benner et al., 2002). Other field-scale studies on the use of PBRs showed effective removal of Cu<sup>2+</sup> (up to 85% of 15-86 mg/L) and Zn<sup>2+</sup> (up to 45% of 34-57 mg/L) in AMD from the Kongens Mine (alpine climate), and of Ni (90 % of 6 mg/L) in NMD from the Titania Mine at an average temperature of 6°C (Ettner, 2007). At the Silver King mine site (YT, Canada), a field pilot-scale PBR was tested for NMD treatment in cold-climate conditions with the addition of molasses as an easily degradable organic carbon source (Nielsen et al., 2018a). In this last study, the treatment system became semi-active rather than passive due to the occasional addition of the substrate. The results showed a good removal of Zn<sup>2+</sup> (up to 95% of 0.64 mg/L), Cd<sup>2+</sup> (up to 96% of 0.0105 mg/L) and sulfate (up to 91% of 418 mg/L) in summer (T<sub>avg</sub>=14-17.9°C) but dropped significantly to 11.5%, 21.1% and 37.5%, respectively, in winter (the temperature was maintained at 5°C) (Nielsen et al., 2018a).

Saline mine drainage represents another important challenge that must be considered under such conditions. High salinity may negatively affect the PBR's efficiency by (1) decreasing the sulfate

reduction rate due to osmotic stress and/or toxicity on the bacterial cells (Van Dam et al., 2014; Van den Brand et al., 2015), (2) increasing the solubility of precipitated metals such as sulfides and carbonates, and allowing them to remain in solution (Lewis, 2010; Sun et al., 2009; Wong et al., 2010), and (3) decreasing metal sorption or precipitation on the surface of the reactive materials due to competition with major ions (Warrender and Pearce, 2007). At the same time, some studies have reported an osmotic adaptation of SRB at high salinity (>50 g/L) (Oren, 2011; Vallero et al., 2005).

Saline mine drainage is common to many sites in northern climates throughout the world. The main sources of this salinity include sulfide oxidation, seawater intrusion at mines near coastal areas, dewatering of deep mines that encroach on stagnant saline groundwater, and the application of de-icing salts (Banks et al., 1997; Feng et al., 2014; Kaushal et al., 2005; Nordstrom et al., 2015). Low temperatures and high salinities at these sites are the most important parameters that should be taken into consideration for their influence on treatment systems. While several studies have shown the effect of each parameter separately on alkalinity production (and therefore acidity treatment) as well as on metal and sulfate removal with PBRs, the combined effect of low temperature and high salinity is poorly known and requires further research. Therefore, the main objective of this study was to select the composition of the most effective reactive mixtures and to examine the efficiency of PBRs in batch testing, in the perspective of their use as a treatment unit of AMD and NMD at low temperature and high salinity.

### **3.4 Materials and methods**

#### **3.4.1 Physicochemical and microbiological characterization of solid materials**

In this study, six organic and inorganic residual materials were tested in the reactive mixtures of the batch bioreactors. These materials included maple chips/sawdust, ash, sludge, ZVI and sand.

The maple chips and sawdust originated from P.W.I. Industries (QC, Canada), the ash was obtained from incineration of domestic solid organic wastes at a nickel-copper mine located in a northern climate (QC, Canada), while the sludge was collected from a local wastewater treatment plant (QC, Canada). The ZVI (particle size <200 mesh, <75  $\mu\text{m}$ ) and the sand (particle size <2 mm) were purchased from Alfa Aesar, Ward Hill, (MA, USA), and Atlantic Silica Inc. (QC,

Canada), respectively. Each material and reactive mixture used in this study was fully characterized. The paste pH was determined in deionized water (1:10 solid-to-liquid ratio) according to Method 4972-95a (ASTM, 1995) using an Orion Triode sensor coupled with a Benchtop pH/ISE Meter Orion model 920 (relative precision  $\pm 0.01$  pH). Water content was evaluated, in duplicate, by drying samples at 40°C for 2 days (ASTM, 2016). Specific surface area (Ss) and specific gravity (Gs) were determined on dry materials using a surface analyzer (Micromeritics Gemini III 2375) and a helium pycnometer (Micromeritics Accupyc 1330), respectively. The grain size distributions ( $D_{10}$  and  $D_{50}$ ) were obtained using a standard sieving procedure for all materials with particle sizes greater than 75  $\mu\text{m}$ , and by sedimentation for ZVI which had particle sizes smaller than 75  $\mu\text{m}$  (ASTM, 2007). The cation exchange capacity (CEC) was determined using the sodium acetate method (Chapman, 1965). The  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  (pH at which the material surface charge is zero) was determined using the salt addition method, which has been found appropriate and convenient for natural organic substrates (Bakatula et al., 2018). To determine  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , 0.2 g of dry solid material was added to 40 mL of 0.1M  $\text{NaNO}_3$  in a series of 100 mL conical flasks, then the initial pH ( $\text{pH}_i$ ) was adjusted from 2 to 11 ( $\pm 0.1$ ) by adding either 0.1M  $\text{HNO}_3$  or 0.1 M  $\text{NaOH}$ . After 24h of agitation at 200 rpm using a rotary agitator (New Brunswick Scientific, Innova 2000 Platform Shaker), the final pH values ( $\text{pH}_f$ ) of the eluates were measured. The  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  was obtained from the intersection point of a  $\Delta\text{pH}$  ( $=\text{pH}_f - \text{pH}_i$ ) plot and  $\text{pH}_i$ . Total Kjeldahl nitrogen (TKN) was determined using Method 4500-Norg (APHA, 2012a). Water extracts (1:10 solid-to-liquid ratio) were used for total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC) analyses. TOC was determined on non-filtered samples using a TOC DOHRMANN analyzer, model DC190 (Standard Method 5310B; APHA, 2012a). DOC was determined at 680°C, on filtered (0.45  $\mu\text{m}$ ) and acidified samples (with  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), using a TOC analyzer (SHIMAZU, model TOC-VCPH). The total carbon and sulfur contents were determined using a LECO carbon/sulfur analyzer (Maxxam Analytical, QC, Canada- detection limit of 0.05 wt. %). Soluble sulfates were determined by spectrophotometry (Thermo Fisher Scientific Aquakem Photometric Analyzer) in deionized water on filtered (0.45  $\mu\text{m}$ ) samples, using a 1:10 solid to liquid ratio, with stirring for 1 h following a method adapted from NF T 90–040 (AFNOR, 1986). Total metal content was analyzed by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES; relative precision of 5%) using a Perkin

Elmer OPTIMA 3100 RL following a multi-acid digestion in HNO<sub>3</sub>, Br<sub>2</sub>, HCl and HF for solids ground and sieved through a 74 µm sieve (Potts, 1987).

Anaerobic heterotrophic bacteria (AHB), SRB and iron-reducing bacteria (IRB) enumerations were performed using the most probable number (MPN) technique (ASTM, 2015; Cochran, 1950). AHB were grown in fluid thioglycollate (Hussong et al., 1979), whereas SRB and IRB were grown in modified Postgate C (ASTM, 2015) media and Fe(III) EDTA (Gould et al., 2003), respectively. For each type of bacteria, 32 serum vials of 20 mL (2 blank and 6 dilution sets with 5 replicates per dilution) were filled with 9 mL of appropriate culture medium, capped and sterilized by autoclaving at 121 °C for 15 min. Then, 1 mL of sample was added to each of the 5 repeated serum vials, which was diluted tenfold using 1 mL syringes into another series of 5 serum vials and repeated until there were 6 serial dilutions. Incubation was performed at 25°C and under anaerobic conditions for AHB, SRB and IRB for 7, 21 and 28 days, respectively. Tubes were considered positive when, contrary to the blanks, precipitation and/or turbid growth occurred. For AHB, the positive vials were those that formed a deposit or developed a milky texture. For IRB, 0.2 mL of ferrozine reagent was injected into each serum vial; the development of a purple color indicated a positive result (Gould et al., 2003). For SRB, the positive vials were those that showed the presence of black precipitate (FeS). When this precipitate was not obvious, tubes were verified using a 0.5 mL FeCl<sub>3</sub>/HCl mixture followed by 0.5 mL p-aminodimethylaniline dihydrochloride/HCl and a positive result was noted with the presence of a blue color (ASTM, 2015).

### **3.4.2 Synthetic mine drainage quality**

Two synthetic mine drainage (AMD and NMD) with two different salinities (0 and 25 g/L) were used (Table 3.1). The quality of the simulated mine drainage water was based on data monitored for 5 years (2010-2014) at a nickel-copper mine located in northern Quebec (Canada) (19 sampling points; average annual temperature of -10.3°C).

Table 3.1 Chemical composition of synthetic mine drainage used in batch reactors

Parameters	AMD	Saline AMD	NMD	Saline NMD	Salt used
Fe <sup>2+</sup> (mg/L)	528 ± 30	468 ± 23	20.1 ± 2.2	23.6 ± 2.4	FeSO <sub>4</sub> •7H <sub>2</sub> O
Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	22.5 ± 1.1	31.0 ± 2.1	21.9 ± 2.2	24.3 ± 1.2	CaCO <sub>3</sub>
Ni <sup>2+</sup> (mg/L)	465 ± 15	439 ± 11	49.2 ± 4.3	44.8 ± 3.2	NiCl <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O
Cu <sup>2+</sup> (mg/L)	30.4 ± 1.0	29.3 ± 1.1	1.6 ± 0.2	0.9 ± 0.1	CuSO <sub>4</sub> •5H <sub>2</sub> O
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	4109 ± 121	4410 ± 103	1121 ± 53	1415 ± 46	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Na <sup>2+</sup> (mg/L)	-	25 137 ± 485	-	24 864 ± 603	NaCl
pH	3.11 ± 0.06	3.05 ± 0.01	5.62 ± 0.32	4.97 ± 0.98	-
Alkalinity (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	<1	<1	7.8 ± 0.8	5.0 ± 1.3	-
Eh (mV)	524 ± 46	535 ± 55	298 ± 82	339 ± 71	-
Conductivity (mS/cm)	6.9 ± 0.1	44.7 ± 0.7	2.8 ± 0.1	41.9 ± 0.6	-

Results are expressed as mean ± 1 standard deviation (n = 8)

Preparation of the AMD and NMD was performed in two steps, over two days (Zagury et al., 2006), as outlined below:

Day 1 : 500 mg/L of CaCO<sub>3</sub> (Calcium Carbonate Light, ACS reagent grade, Anachemia, Canada) was added to deionized water and the solution was filtered through a 11-µm cellulose filter paper (GE Healthcare Life Sciences Whatman, grade 1, catalogue number 1001-270) after 24 h of constant stirring.

Day 2: required quantities of salts were added to the CaCO<sub>3</sub>-saturated water and the solution was stirred for 24 h. The pH was adjusted with hydrogen chloride (0.1 M) for the AMD. The solutions were filtered again through an 11-µm filter then sparged in an anaerobic glove box, with a gas mixture (97%N<sub>2</sub>/ 3%H<sub>2</sub>) for 2 h.

### 3.4.3 Batch bioreactor set-up and operation

The study was performed with twenty 2 L glass flasks and eight reactive mixtures. The mixture proportions (% dry mass) are given in Table 3.2.

Table 3.2 Composition of reactive mixtures assessed in batch reactors (% dry mass)

Component	Mixtures							
	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8
Sludge	5	5	2	2	2	2	2	2
ZVI	10	10	0	0	0	10	0	0
Ash	0	10	2	2	2	10	10	10
Wood chips and sawdust (80% - 20%)	50	30	30	50	80	30	30	60
Sand	35	45	66	46	16	48	58	28

Laboratory batch experiments were carried out in two steps (preliminary batch and batch tests) in order to minimize the number of batch reactors to be tested following a pre-selection of the composition of the reagent mixture. A total of 20 reactor tests were carried out with two mine drainage types (AMD and NMD), at two temperatures (5 and 22°C) and two salinities (0 and 25g/L). For simplicity, reactors were named according to the quality of the MD to be treated, reactive mixture used and the selected temperature (e.g., for saline AMD treatment with mixture#7 at 5°C, the reactor name is SAMD-#7-5C) (Fig. 3.1).

### Preliminary batch tests

To evaluate the potential of Fe leaching by ZVI, four batch reactors (DW-#1-22C, NMD-#1-22C, AMD-#2-22C and SAMD-#2-22C) with two different reactive mixtures (#1 and #2) were set up (Table 3.2). Reactors DW-#1-22C and NMD-#1-22C contain mixture #1, while AMD-#2-22C and SAMD-#2-22C contain mixture #2. Reactor DW-#1-22C was tested with deionized water under aerobic conditions (outside the anaerobic glove box). Reactors NMD-#1-22C, AMD-#2-22C and SAMD-#2-22C were operated under anaerobic conditions with NMD, AMD and saline-AMD, respectively (Fig. 3.1). The first control test (DW-#1-22C) was carried out under aerobic conditions to stimulate the maximum potential release of iron resulting from ZVI corrosion. For other reactors (NMD-#1-22C, AMD-#2-22C and SAMD-#2-22C), anaerobic conditions were maintained in order to minimize Fe leaching from the ZVI and to favor suitable conditions for SRB activity.

## Batch tests

A parametric study was then performed to evaluate the simultaneous effect of temperature and salinity on the sulfate reduction rates, metal removal, and acid neutralization. The study involved setting up 16 reactors using two qualities of mine drainage (AMD and NMD) with two different salinities (0 and 25 g/L) and at two different temperatures (22 and 5 °C). Batch experiments were conducted using three reactive mixtures for each mine drainage quality (#3, #4, #5 for NMD and #6, #7, #8 for AMD). The reactors were set-up under anaerobic conditions at room temperature ( $22 \pm 1^\circ\text{C}$ ) for both saline and non-saline mine drainage (Fig. 3.1). According to their efficiency in increasing pH and alkalinity, and for sulfate reduction and metal removal, one of the reactive mixtures would be selected from each mine drainage condition and then tested at low temperature ( $5 \pm 1^\circ\text{C}$ ), with two salinities (0 and 25 g/L).

In each test, the liquid phase (synthetic mine drainage/deionized water) was poured into the batch reactor which had been packed with reactive mixture inside the anaerobic glove box to obtain a final solid: liquid ratio of 1:4 (200 g dry mixture for 800 mL of mine drainage). Reactors were then sealed and thoroughly shaken by hand for 3 min.

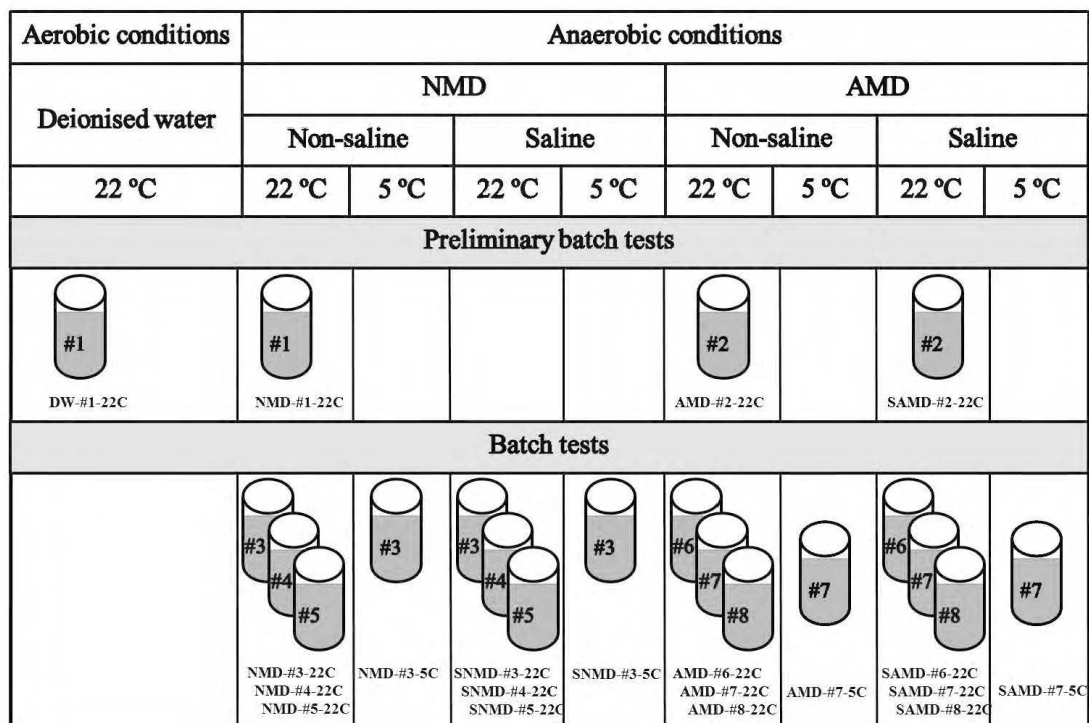


Figure 3.1 Schematic diagram of experimental batch reactors



### 3.4.4 Water sampling and analysis, and calculation of saturation indices

Sampling was performed every 1–3 days for the first week then every 3-10 days for a total period of 35-49 days (preliminary batch tests) or 57 days (batch tests). Before each water sampling and analysis, the batch reactors were shaken by hand for 10 seconds, and then were allowed to settle for 2 hours. Samples of 25 mL were taken with a syringe under an N<sub>2</sub> atmosphere. Following sampling, 25 mL of fresh AMD/NMD were added to the reactor to maintain the solid: liquid ratio of 1:4. Analysis of pH, Eh, alkalinity, sulfate, Fe, total sulfides, metals (Fe, Ni, Cu) and bacterial counts (AHB, SRB and IRB) were also carried out. The pH was measured using the instrumentation previously described. The Eh was measured with a Pt/Ag/AgCl sensor linked to a Benchtop pH/ISE Meter Orion 920 (relative precision +/- 0.1 mV). Alkalinity was obtained by titration on non-filtered samples with a Metrohm Binkmann, 716 DMS Trinitro titrator (APHA, 2012b) (relative precision of 1 mg CaCO<sub>3</sub>/L). Filtered (with a 0.45 µm filter) and acidified samples (with 2% (v/v) with nitric acid (70%)) were analyzed for total metal content using ICP-AES and Inductively Coupled Plasma-Atomic Mass Spectrometry (ICP-MS; Agilent 7700X ICP-MS) for the non-saline and saline mine drainage, respectively. Fe<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and soluble sulfides (H<sub>2</sub>S, HS<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>) were analyzed by the Hach DR/890 portable colorimeter using methods Nr 8146, 5051 and 8131, respectively (Hach Company, 2013). Enumeration of AHB was performed on day 36, the SRB and IRB were counted on day 50 for reactors operated at both temperatures. Quality assurance/quality control (QA/QC) procedures used in all water sampling and analyses followed those outlined by ASTM (1995), APHA (2012b), and Hach Company (2013) for physico-chemical parameters and for microbiological tests the procedures followed ASTM (2015).

To evaluate the potential precipitation of secondary minerals at the different temperatures and salinities during batch testing, saturation indices were calculated on the supernatant effluent collected on days 1, 27 and 57 for reactors NMD-#3-22C, SNMD-#3-22C, NMD-#3-5C, SNMD-#3-5C, AMD-#7-22C, SAMD-#7-22C, AMD-#7-5C and SAMD-#7-5C, using the geochemical equilibrium code Visual MINTEQ, version 3.0 (KTH, 2013).

### 3.4.5 Post-testing mineralogical characterization

Samples of post-test solids were collected from reactors containing the most efficient mixture for the saline and non-saline mine drainage treatment systems which had been operating at room temperature (NMD-#3-22C, SNMD-#3-22C, AMD-#7-22C and SAMD-#7-22C) and low temperature (NMD-#3-5C, SNMD-#3-5C, AMD-#7-5C and SAMD-#7-5C) conditions. Solids were then dried at 40°C for 48h and metallized. This sampling strategy was performed in order to identify the nature of the precipitated minerals at the different temperatures and salinities. Microstructure and mineralogy were analyzed with a scanning electron microscope (SEM) equipped with an Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) probe, model HITACHI S-3500N (20 kV, 140 A, 25 kPa and 15mm). Images, element maps and chemical compositions were recorded with a data processor INCA (Oxford Energy 450).

## 3.5 Results and discussion

### 3.5.1 Characterization of materials used in batch reactors

Table 3.3 presents the physical parameters (pH, water content, Ss, Gs, D<sub>10</sub>, D<sub>50</sub>, CEC and pH<sub>PZC</sub>), chemical parameters (TOC, DOC, TKN, S<sub>tot</sub>, C<sub>tot</sub>, soluble sulfate and element abundance) and microbiological parameters (AHB, SRB and IRB) of the materials used in the batch experiments. Results showed that cellulosic materials (maple wood chips and maple sawdust) and sludge exhibited a slightly acidic pH (5.1-6.9) whereas ZVI and ash had a strongly alkaline pH ranging from 9.4 to 11.0. The combined use of these materials could improve acidity neutralization (in the case of AMD treatment) and provide a neutral pH suitable for SRB growth (Zhang and Wang, 2014). Compared to other materials, ash and sludge have a finer particle size distribution (D<sub>10</sub> < 0.06 mm and D<sub>50</sub> < 0.425 mm) and higher specific gravity (G<sub>s</sub> > 2.1). This could explain, at least partially, the high specific surface area (>16 m<sup>2</sup>/g) of these materials (ash and sludge) which allows good metal sorption capacity (Ahmed and Ahmaruzzaman, 2016). The CEC values of all materials, except for ZVI, ranged from 40 to 102 meq/100g. These values are moderate but are 2 to 5 times lower than the CEC values reported in studies where metal removal was mainly carried out using sorbent materials (including biochar, zeolite, activated carbon, and various modified materials) (Agrafioti et al., 2014; Calugaru et al., 2017; Qiu et al., 2018). On the other hand, the moderate CEC values for all materials suggested that ion exchange could be an important

contributor to metal sorption onto material surfaces. The  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  of sludge, maple chips and sawdust ranged from 2.8 to 4.9, presenting a negative charge of their surfaces at neutral pH, which would favor the adsorption of cations present in the mine drainage. The cellulosic materials (maple chips and sawdust) have the highest TOC/TKN ratio ( $>240$ ) reflecting a lack of nitrogen (Zagury et al., 2006). Nevertheless, in reactive mixtures, this ratio dropped to near the optimal value of 10, providing sufficient nutrients for SRB growth (Neculita and Zagury, 2008) (Table A.1). Water extract analyses indicated that cellulosic wastes had a higher DOC content compared to other materials. Therefore, the use of maple chips and sawdust in the reactive mixtures can be a good source of organic carbon for SRB during the long-term operation of passive bioreactors (Janin and Harrington, 2013; Lefticariu et al., 2015; Neculita and Zagury, 2008). Analysis of metal content showed low concentrations of Ni and Cu in all substrates whereas Fe was an important element of ash (5.2%), sludge (11.7%) and ZVI (99%). Noteworthy, significant amounts of S (1.1%) and soluble sulfate (1.9%) were also found in the ash. These results showed that an increase of Fe and  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations, mainly from ash, sludge and ZVI, is probable. Bacterial counts showed a high density of AHB ( $10^6$  cells/100 mL) and the presence of SRB ( $5 \times 10^6$  cells/100 mL) and IRB ( $9-16 \times 10^6$  cells/100 mL) in the sludge. As a result, sludge was considered to be the main source of bacteria in batch reactors, indeed, the absence of SRB in maple wastes (chips and sawdust) was reported in a previous study by Neculita and Zagury, (2008). Some physical and chemical parameters such as pH, water content, CEC, TOC, DOC and TKN, that were also measured in the reactive mixtures, confirm the consistency of the measurements obtained for each material relative to their proportions in the mixture used (Table A.1).

Table 3.3 Physico-chemical and microbiological characteristics of the materials and mixtures used in the batch reactors

Parameter	Materials				
	Ash	Maple chips	Maple Sawdust	ZVI	Sludge
<b>Physical parameters</b>					
pH	11.03	5.34	4.99	9.36	6.87
Water content (%)	3.9	6.5	5.2	<0.1	93.1
S <sub>s</sub> (m <sup>2</sup> /g)	23.6	0.6	0.9	0.9	16.4
G <sub>s</sub>	2.4	1.5	1.4	1.6	2.1
D <sub>10</sub> (μm)	63	850	250	27	45
D <sub>50</sub> (μm)	425	1400	500	47	365
CEC (meq/100g)	40	48	73	<1	102
pH <sub>pzc</sub>	6.9	4.9	4.6	7.3	2.8
<b>Chemical parameters</b>					
TOC (% dry mass)	18.1	43.2	44.5	-	74.4
DOC (mg/L)	200	280	450	-	4
TKN (% dry mass)	0.1	0.1	0.2	-	1.6
TOC/TKN	128	432	223	-	46
S <sub>tot</sub> (% dry mass)	0.99	0.01	<0.01	-	0.25
C <sub>tot</sub> (% dry mass)	6.29	44.11	46.25	-	56.27
Soluble SO <sub>4</sub> (% dry mass)	1.94	0.01	0.01	-	0.12
<b>Element abundance by ICP-AES (% dry mass)</b>					
Al	3.66	0.32	0.02	<0.01	3.42
Ca	21.06	0.45	0.15	<0.03	2.37
Cu	0.15	<0.01	<0.01	<0.01	0.65
Fe	5.23	0.31	0.04	98.75	11.73
Ni	0.31	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
S	1.13	0.04	0.02	<0.01	1.88
<b>Microbial counts in solid materials (cells/100 mL)</b>					
AHB	-	-	-	-	5 x10 <sup>6</sup>
SRB	-	-	-	-	2-30 x10 <sup>5</sup>
IRB	-	-	-	-	9-16 x10 <sup>6</sup>

## 3.5.2 Batch bioreactor experiments

### Preliminary batch testing

Results of the preliminary batch experiments allowed evaluating the prospective use of ZVI for the treatment of non-saline and /or saline AMD and NMD. Results showed that the use of ZVI in the reactive mixtures enabled increasing the pH (from 3.1-5.6 to 6.5-7.8) and establishing reducing conditions (Eh between 0 and -100 mV) which is favorable for SRB activity (Fig. A.1). For NMD treatment, characterized by a concentration of  $\text{SO}_4^{2-}$  <1500 mg/L, the use of ZVI in the reactive mixture was not a good choice because of iron concentrations exceeding standard limits in the final treated effluent. These findings were not in agreement with a previous study (Fattore et al., 2017) which showed that the use of ZVI in the polishing unit was beneficial for the treatment of <1500 mg/L of  $\text{SO}_4^{2-}$ . This can be explained by the absence of metals in their NMD, unlike in the present study, where copper and nickel can compete with iron for precipitation with  $\text{H}_2\text{S}$ .

For AMD treatment, no Fe leaching was observed in the final effluent. This was probably due to the high initial concentration of  $\text{SO}_4^{2-}$  (>4000 mg/L) which enabled the precipitation of metals after being biologically reduced to  $\text{H}_2\text{S}$ . In addition, precipitation was probably favored under appropriate pH-Eh conditions for Fe concentrations above 400 mg/L. These results are consistent with other studies (Jeen et al., 2014) where the AMD contained 4750 mg/L of  $\text{SO}_4^{2-}$ . For saline AMD, high salinity appears to delay / inhibit sulfide formation (Van den Brand et al., 2015). Thus, the absence of Fe leaching led to selecting ZVI in the reactive mixture, but only for the treatment of AMD in batch tests since the ZVI capacity to increase the treatment efficiency.

### Batch experiments

Batch experiments allowed selecting the most efficient reactive mixture for NMD (#3, #4 and #5) and AMD (#6, #7 and #8) treatment. They also aimed at evaluating the simultaneous effect of temperature and salinity on acid neutralization, metal removal and rates of sulfate reduction in PBRs. Results from monitoring the physico-chemical parameters for saline and non-saline NMD and AMD at two temperatures (22 and 5 °C) are also discussed below.

### Selection of the most efficient mixture for mine drainage treatment

### *NMD treatment*

Reactive mixtures #3, #4 and #5, used for NMD treatment (NMD-#3-22C, NMD-#4-22C and NMD-#5-22C), showed a variable efficiency during the treatment period (Fig. 3.2). Water pH increased in all reactors (NMD-#3-22C, NMD-#4-22C and NMD-#5-22C) from 5.0-5.6 to  $> 6.2$  (Fig. 3.2a), which resulted from the presence of ash in the mixtures. Reactor containing reactive mixture #3 (NMD-#3-22C) provided the highest increase of pH that was maintained at  $6.9 \pm 0.2$ . For reactors containing mixture #4 and #5, the pH was slightly lower,  $6.6 \pm 0.2$  and  $6.2 \pm 0.2$ , respectively. This difference is related to the lower proportion (30%) of cellulosic material (characterized by acidic pH= 5.3) used in mixture #3 compared to 50 and 80% for mixtures #4 and #5, respectively. The Eh decreased from 300 mV to around -50 mV (Fig. 3.2b), providing a reducing medium in all reactors during the 57 days of monitoring. Little difference was noted for the Eh values measured in the three reactors (NMD-#3-22C, NMD-#4-22C and NMD-#5-22C). Alkalinity (Fig. 3.2c), showed a significant increase to reach  $1400 \pm 100$  mg  $\text{CaCO}_3/\text{L}$  for all reactors containing NMD at the end of the monitoring period.

The concentrations of  $\text{SO}_4^{2-}$ , Ni and Cu decreased in all reactors over time (Fig. 3.2d & 3.2f) (Cu results are not shown, all measured concentrations were  $< 0.5$  mg/L). The total Fe concentration (Fig. 3.2e) increased until day 10 in all reactors then dropped to less than 3 mg/L in the reactors containing mixture #3. This increase was probably related to the addition of 25 mL fresh NMD after each water sampling.

Mixture #3, containing the lower ratio of wood chips and sawdust (30%), presented a higher efficiency for sulfate and metal removal (Fig. 3.2d, 3.2e and 3.2f). These findings showed that only 30% of wood chips and sawdust can provide sufficient carbon in mixture #3 for SRB growth. Results of a previous study for NMD treatment at low temperature ( $4^\circ\text{C}$ ), which tested different sources and proportions of organic carbon, showed no significant improvement of metal removal (Cd or Zn) from a surplus amount of added carbon. This finding indicated that SRB do not consume more carbon than they need (Nielsen et al., 2018b). The three mixtures (#3, #4 and #5) were also used for reactors containing saline NMD (SNMD-#3-22C, SNMD-#4-22C and SNMD-#5-22C) for which results were similar (Fig. A.2). Mixture #3 was then selected as the best one for NMD and saline NMD treatment in a PBR.

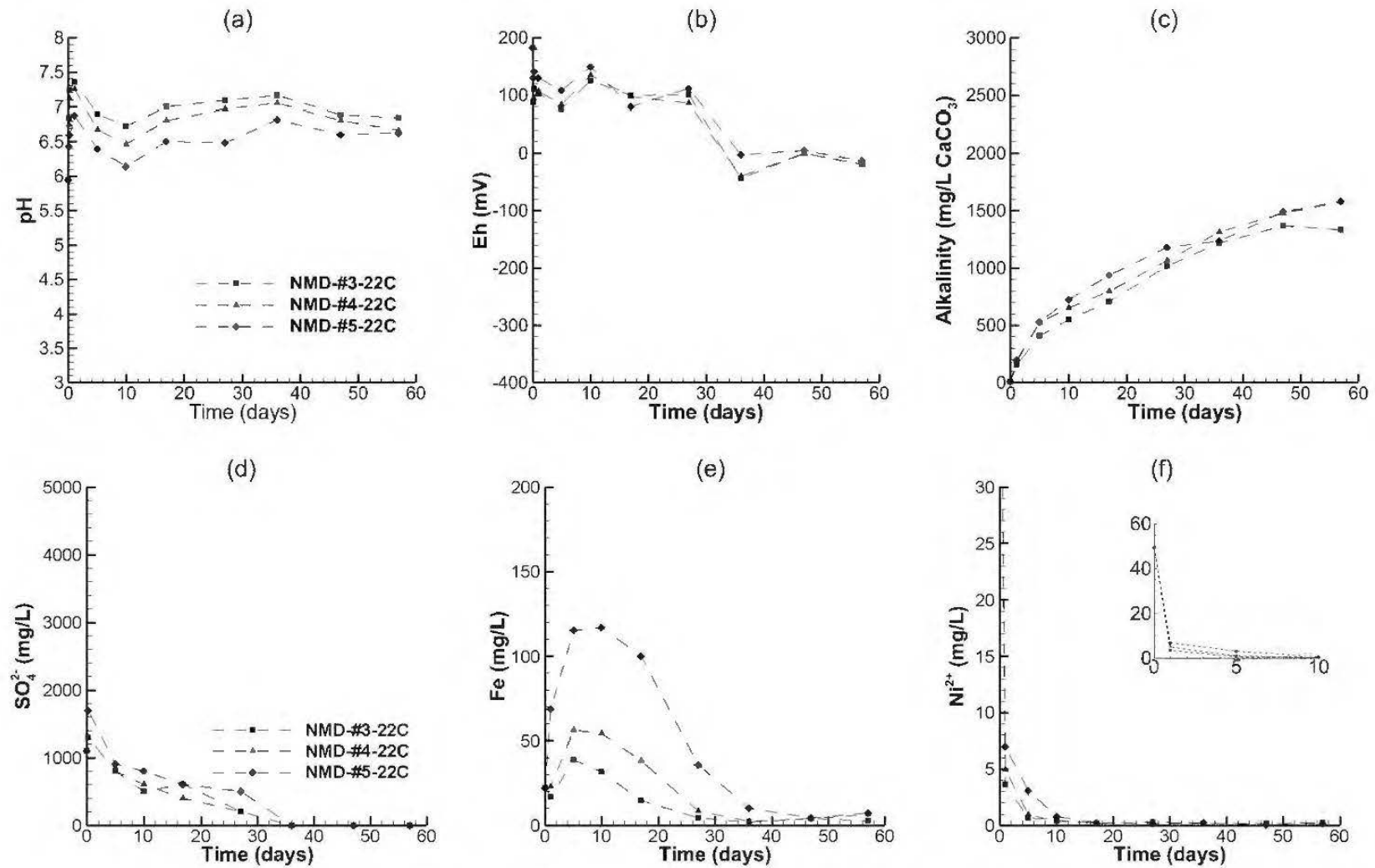


Figure 3.2 Evolution of pH, Eh, alkalinity and  $\text{SO}_4^{2-}$ , Fe (total) and Ni concentrations for the NMD-#3-22, NMD-#4-22C and NMD-#5-22C batch reactors

### *AMD treatment*

Results obtained during monitoring of the reactors (AMD-#6-22C, AMD-#7-22C and AMD-#8-22C) showed an increase of pH from 3 to neutral (7.0-7.5), since the first day for all the reactors (Fig. 3.3a). This increase was identical for the reactors containing mixture #6 and #7 (pH = 7.5) and less important (pH=7.0) for those containing mixture #8. The Eh values showed that, in all reactors, the medium became reducing (< 50 mV) from the first week of follow-up, decreasing to around -60 mV for mixture #8 and -300 mV for mixtures #6 and #7, at the end of the treatment period (Fig. 3.3b). Conversely to mixtures #7 and #8, the Eh of mixture #6 was lower due to the presence of ZVI which decreased the dissolved oxygen in the liquid phase. Alkalinity (Fig. 3.3c) showed an increase from 0 to > 1000 mg CaCO<sub>3</sub>/L in all reactors. A lower alkalinity was noted in reactor AMD-#6-22C which contained ZVI (1000 mg CaCO<sub>3</sub>/L vs 2500 mg CaCO<sub>3</sub>/L in AMD-#7-22C and AMD-#8-22C). Previous studies have explained these findings by the probable enhanced formation of secondary precipitates (e.g., iron hydroxides) in the presence of ZVI which generates acidity and consequently decreases the alkalinity (Jeen et al., 2014). For metals and sulfate removal (Fig. 3.3d, 3.3e and 3.3f), results showed a better efficiency, greater than 99.8%, for AMD-#7-22C (mixture #7) on day 57. Similar decreases in metal and sulfate concentrations such as observed in AMD-#7-22C have already been reported in other batch studies, where the removal efficiency of metals (Fe, Cd, Ni, Pb, and Zn) and sulfate was up to 90% and 77%, respectively, after the first 40 days of treatment, then remained high until the end of the treatment period (Genty et al., 2017; Waybrant et al., 1998; Zagury et al., 2006). Based on these findings, mixture #7 was selected as the best mix for AMD and saline AMD treatment in PBR.



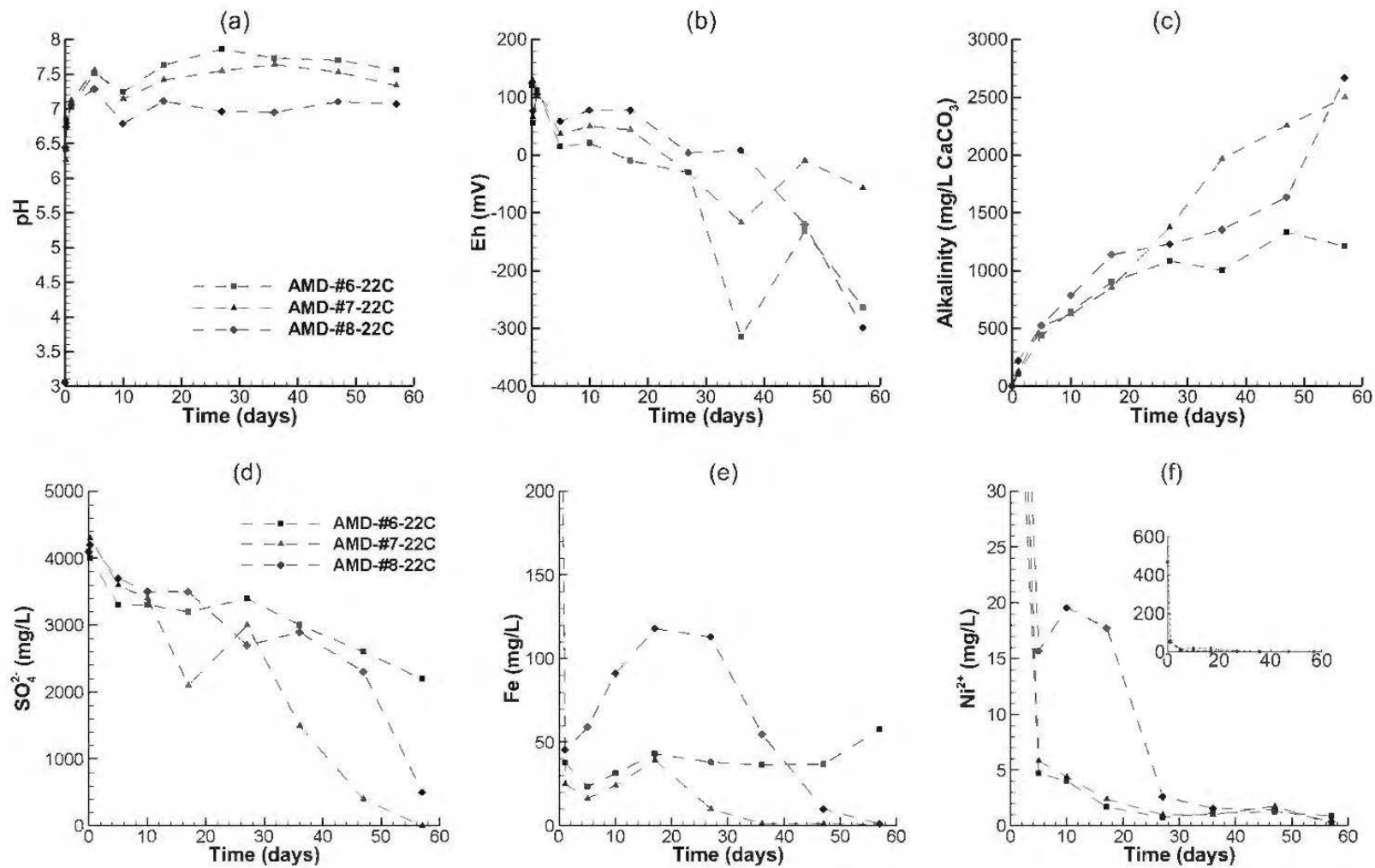


Figure 3.3 Evolution of pH, Eh, alkalinity and  $\text{SO}_4^{2-}$ , Fe (total) and Ni concentrations for the AMD-#6-22C, AMD-#7-22C and AMD-#8-22C batch reactors

### **Effect of temperature on mine drainage treatment (22°C vs 5°C)**

Results from the NMD-treating reactors showed that treatment efficiency was adversely impacted by the low temperature. In fact, the alkalinity produced at low temperature did not exceed 500 mg CaCO<sub>3</sub>/L for reactor NMD-#3-5C, compared to 1200 mg CaCO<sub>3</sub>/L for reactor NMD-#3-22C (Fig. 3.4a). A slight decrease in sulfate concentrations was also observed for reactor NMD-#3-5C (Fig. 3.4b). These findings can be explained by a deterioration of microbiological activity at low temperature, resulting in a decrease of sulfate reduction and, consequently, of alkalinity production (Benner et al., 2002; Neculita et al., 2007; Nielsen et al., 2018a). Ni removal was slower at low temperature but, at the end of the treatment (day 57), a concentration lower than 0.5 mg/L was measured (Fig. 3.4c). For Fe (Fig. 3.4d), no removal was noted at low temperature (20 mg/L) unlike for Cu (results not shown), which was completely removed on the first day (with concentrations less than the detection limit).

These results are in agreement with a recent study performed for NMD treatment at larger scales (pilot scale). Removal of metals (Zn, Cd, Ni and Cu) and sulfate dropped from 70-90% in summer (average temperature 14-18°C) to 0-39% in winter (temperature was maintained at 5°C) (Nielsen et al., 2018a). Other studies, using a PBR covered with an insulating material, reported a good removal of lower concentrations of Ni (90 % of 6 mg/L) and Cu (95-100 % of 3-5 mg/L) and which was not adversely affected by low temperatures but rather by increasing inflow due to extreme precipitation events (Ettner, 2007; Reisinger et al., 2000).

For AMD, results from reactor AMD-#7-5C showed that the alkalinity was around 100 mg CaCO<sub>3</sub>/L (15 times lower than AMD-#7-22C) (Fig. 3.5a). For sulfate concentrations, no change was found at the end of the treatment period (3900 mg/L) and, therefore, it was concluded that no biological reduction occurred (Fig. 3.5b). Metal removal (Ni and Fe) was halved (50% and 40% respectively) at the end of the treatment at 5°C compared to 22°C (greater than 98%) in AMD-#7-22C (Fig. 3.5c & 3.5d). These results confirm that PBRs are less efficient at low temperature probably due to slower kinetics of the biogeochemical processes. Lower metal and sulfate removal at low temperature was obtained in the present study compared to a previous pilot scale study (Reisman et al., 2009). However, in the latter study, the reactive mixtures contained more absorbent material for metals (e.g. manure, hay) and more limestone, which was able to remove sulfate by sorption and/ or precipitation as gypsum (Reisman et al., 2009).

### Effect of salinity on mine drainage treatment (0 vs 25 g (NaCl)/L)

For reactors containing NMD (NMD-#3-22C) and saline NMD (SNMD-#3-22C), results showed a slight difference in the produced alkalinity ( $1400 \pm 100$  for NMD-#3-22C vs  $1000 \pm 200$  mg  $\text{CaCO}_3/\text{L}$  for SNMD-#3-22C) and sulfate reduction rates (Fig. 3.4a & 3.4b). Removal of Ni and Fe (Fig. 3.4c & 3.4d), as well as Cu, was almost identical for both reactors (NMD-#3-22C and SNMD-#3-22C) showing that the effect of salinity had little effect on NMD treatment.

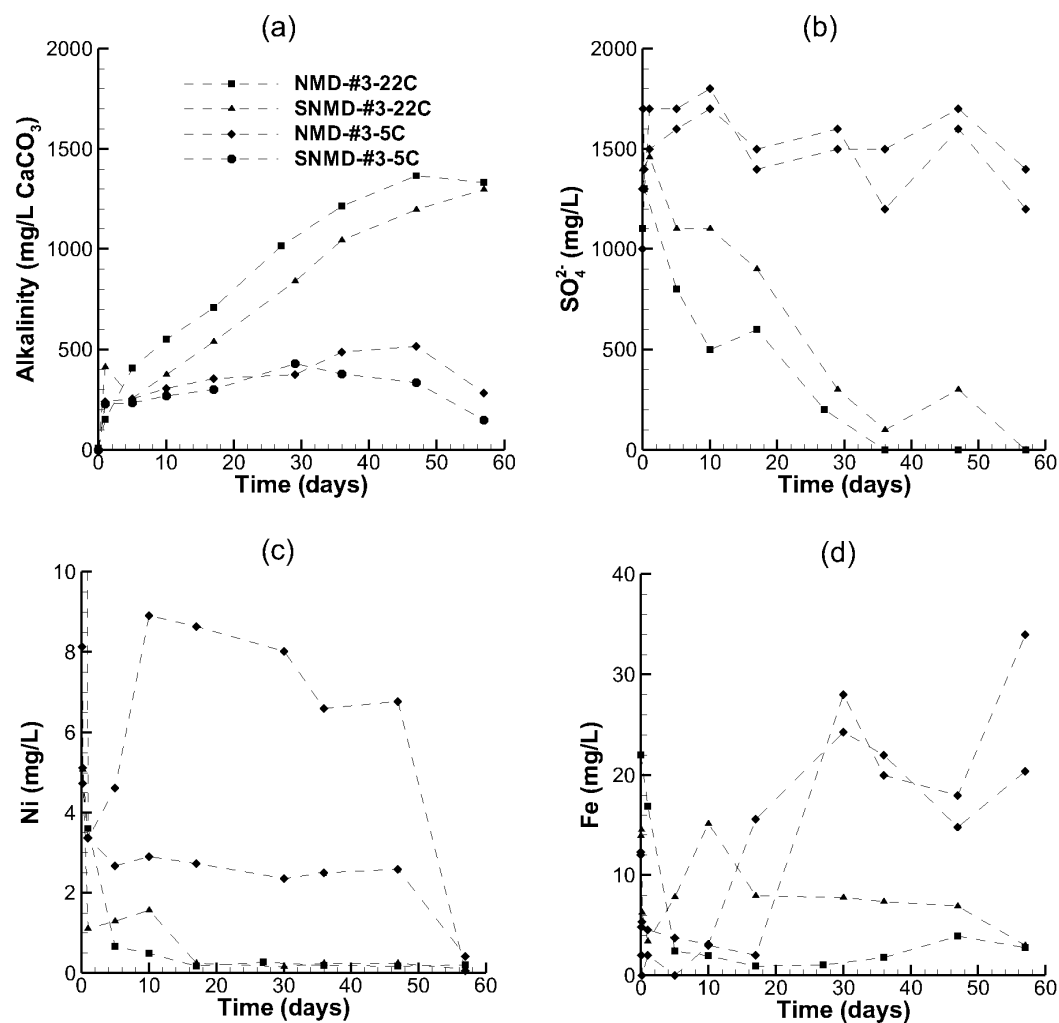


Figure 3.4 Evolution of alkalinity and  $\text{SO}_4^{2-}$ , Fe (total) and Ni concentrations for batch reactors NMD-#3-22C, SNMD-#3-22C, NMD-#3-5C and SNMD-#3-5C.

SRB counts on day 35 in NMD-#3-22C ( $4.9 \times 10^3$  cell/100 mL) and SNMD-#3-22C ( $1.2 \times 10^5$  cell/100 mL) (Table A.2) indicate that the removal of sulfate and metals in NMD was partially due to microbial reduction allowing their precipitation in the form of metal sulfides. This is

consistent with the sulfide analyses, which ranged from 3.6 to 15 mg/L at the end of monitoring in all reactors.

For AMD treatment, salinity had a more important effect on PBR performance. In fact, the alkalinity decreased from 2500 to 1500 mg CaCO<sub>3</sub>/L in the presence of salinity (AMD-#7-22C vs SAMD-#7-22C) (Fig. 3.5a).

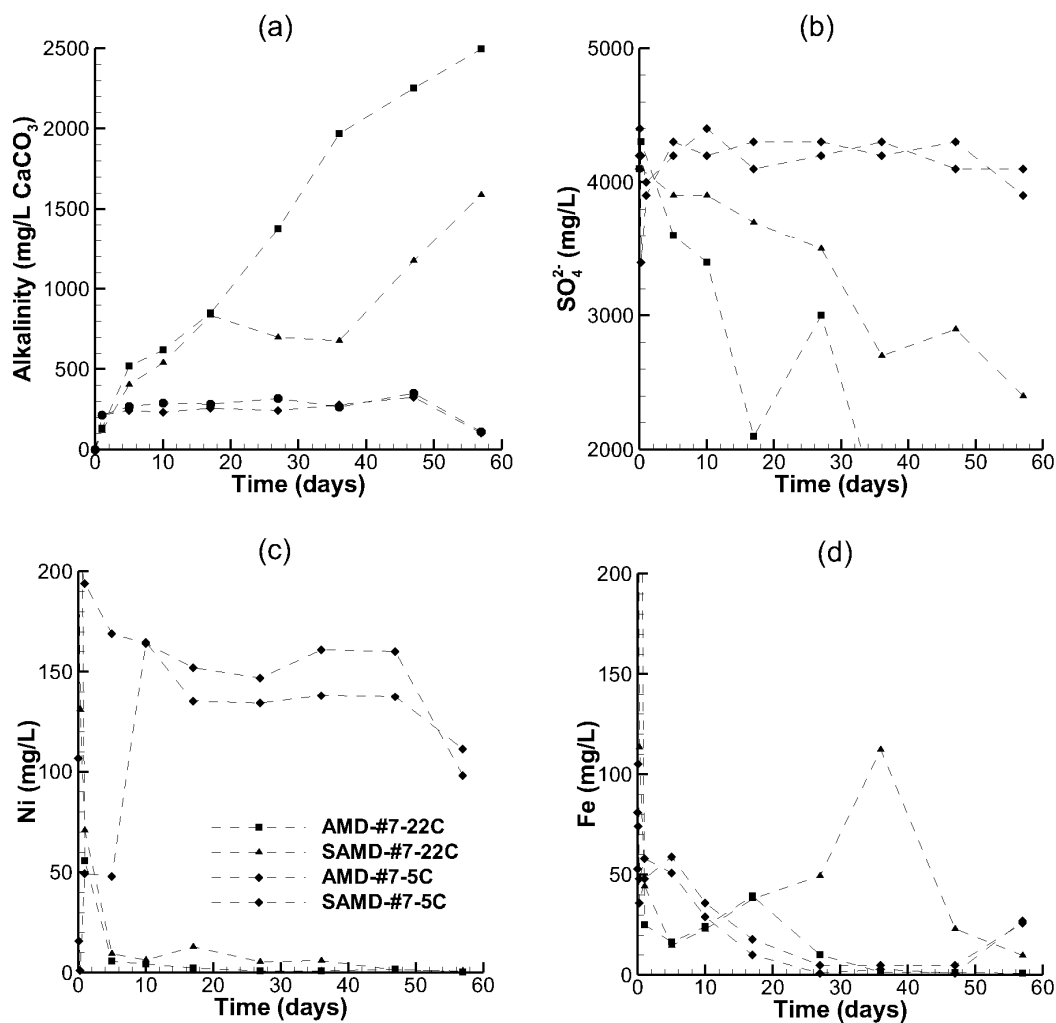


Figure 3.5 Evolution of alkalinity and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Fe (total) and Ni concentrations for batch reactors AMD-#7-22C, SAMD-#7-22C, AMD-#7-5C and SAMD-#7-5C.

In addition, sulfate removal decreased to less than half (45.5%) in the reactor containing saline AMD (Fig. 3.5b). This is consistent with SRB counts which showed a 40-fold decrease in their

MPN when salinity increased from 0 to 25 g/L (Table A.2). This can be due to the microbiological inhibition probably by osmotic stress and / or toxicity which affects sulfate reduction (Van Dam et al., 2014; Van den Brand et al., 2015).

The adverse effect of salinity was less pronounced on the efficiency of PBRs treating NMD compared to treating AMD. This can be explained by the increase of ionic strength (in AMD compared to NMD), which could decrease metal removal by adsorption mechanisms as well as increasing the solubility of precipitated metals (LaBar and Nairn, 2016; Lewis, 2010; Sun et al., 2009; Wong et al., 2010).

### Simultaneous effect of low temperature and high salinity

Sulfate and metal removal efficiency for NMD and AMD treatment at low temperature and high salinity was slightly lower than that obtained during treatment under the same temperature conditions (5°C) and without salinity (Table 3.4). In contrast to salinity, low temperature significantly affects metal and sulfate removal efficiency. The combined effect of high salinity and low temperature further reduces the efficiency of such treatment. These results are consistent with SRB counts which showed a decrease of more than a 100-fold in their MPN when the temperature decreased from 22°C to 5°C and salinity increased from 0 to 25 g/L (Table A.2).

Table 3.4 Removal efficiency of metals and sulfate from NMD and AMD at the end of batch testing with reactive mixtures #3 and #7, respectively

Operating conditions		Removal efficiency (%)					
		NMD			AMD		
Temperature (°C)	Salinity (g/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ni	Fe	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ni	Fe
22	0	99.9	99.5	87.3	99.9	99.9	99.8
22	25	99.9	99.7	77.8	45.5	99.9	95.3
5	0	7.4	98.9	-66.5	4.8	74.6	80.5
5	25	2.1	99.8	-183	2.3	71.2	66.6

### 3.5.3 Saturation indices and post-test mineralogical characterization

Saturation indices calculated with Visual MINTEQ using the water chemistry of NMD-#3-22C, SNMD-#3-22C, NMD-#3-5C and SNMD-#3-5C for the NMD reactors and AMD-#7-22C, SAMD-#7-22C, AMD-#7-5C and SAMD-#7-5C for the AMD reactors on days 1, 27 and 57 indicated oversaturation of (oxy)hydroxide minerals such as  $\text{Fe}_3(\text{OH})_8(\text{s})$ , goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), maghemite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), lepidocrocite ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ), magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) and cupric ferrite ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ). Evolution of the saturation indices of some potential secondary minerals is presented in Figures A.4 and A.5. Results showed the oversaturation of magnetite and goethite, while calcite was close to equilibrium during the entire testing period (57 days). However, gypsum only showed an oversaturation at the beginning of the testing period for AMD reactors, and then became undersaturated after 27 days. The decrease of sulfate concentrations to less than 1500 mg/L, providing unfavorable conditions for gypsum precipitation, could partially explain these results (Fernando et al., 2018). This observation was mainly noted at room temperature. Thus, differences in mine drainage quality (saline vs non-saline) and/or in parameter conditions (low temperature vs room temperature) entail variations in saturation indices of the secondary minerals that can form. Indeed, unlike reactors operating at low temperature and/or high salinity, oversaturation of sulfide minerals was only noted in reactors operating at room temperature. These minerals were mainly chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ ), pyrite ( $\text{FeS}$ ), covellite ( $\text{CuS}$ ) and millerite ( $\text{NiS}$ ). Only  $\text{CuFeS}_2$  and  $\text{CuS}$  are presented in Figures A4 and A5. The sulfide minerals showed an oversaturation only at the end of the treatment period when reducing conditions were noted ( $E_h < -50$  mV) for reactors operating at room temperature. These results were in agreement with mineralogical characterization of NMD and AMD reactors after treatment using SEM-EDS showing the presence of  $\text{CuFeS}_2$  for NMD reactors (Fig. A.6a), and Fe-oxy-hydroxide (Fig. A.6a & A.6c) and  $\text{FeS}$  for AMD reactors (Fig. A.6d). Other calcium minerals were also present especially at low temperature, such as calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) for NMD and AMD reactors (Fig. A.6b & A.6e) and gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) for AMD reactors (Fig. A.6f). Precipitates on the surface of the mixtures used for NMD and AMD treatment after the batch testing were also observed with SEM-EDS. The main mineral phases consisted of iron oxy-hydroxides (Fig. A.7b). These findings can affect the treatment efficiency either by improving metal removal by co-precipitation on the neofomed precipitates, or by altering the treatment following clogging of the adsorption sites (Ayora et al., 2013; Rakotonimaro et al., 2016).

### 3.6 Conclusion

This study evaluated the simultaneous effect of low temperature and high salinity on the performance of PBRs for the treatment of AMD and NMD over a 57 day period. Among several mixtures tested, only mixtures #3 and #7, which were composed (in % dry mass) of sludge (2%), ash (2-10%), maple chips/sawdust (33%) and sand (66-58%), were selected because of their high performance. The low temperature had a more detrimental effect on PBR treatment efficiency compared to the high salinity. At 5°C, sulfate removal efficiency decreased from 99.9% to 7.4% and 4.8% for NMD and AMD, respectively. Fe was the most affected metal with a decrease in removal efficiency from 87.3% and 99.8 % at 22°C to <0 and 80.5% at 5°C, for NMD and AMD, respectively. High salinity was shown to have an important effect on sulfate removal from AMD which decreased from 99.9% to 45.5%. For other metals, a removal of less than 9% was noted especially for NMD. The simultaneous effect of low temperature and high salinity led to a decrease in removal efficiency of over 97% and 28% for sulfate and metals, respectively. The results of the present study indicate that reactive mixtures #3 and #7 are a promising option for use in continuous-flow column experiments for AMD and NMD treatment, respectively. The reactive mixtures were sufficiently permeable (with a high proportion of structuring agent) to ensure continuous flow of mine drainage through the column, the high porosity helping to avoid clogging and having applied limited compaction. Ongoing research is underway to evaluate the effect of low temperature and high salinity on the performance of PBR columns under continuous flow.

### Acknowledgements

This study was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), the 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 Research Institute on Mines and Environment (RIME-UQAT- Polytechnique): Agnico Eagle, Canadian Malartic Mine, Iamgold Corporation, Raglan Mine Glencore, Goldcorp and Rio Tinto. The authors gratefully acknowledge the laboratory assistance of Marc Paquin, Patrick Bernèche, Joël Beaugard, Alain Perreault, Rakotonimaro Tsiverihassina, and Tomy Roy.

## References

- Agrafioti, E., Kalderis, D., Diamadopoulos, E., 2014. Arsenic and chromium removal from water using biochars derived from rice husk, organic solid wastes and sewage sludge. *J. Environ. Manag.* 133, 309-314.
- Ahmed, M.J.K., Ahmaruzzaman, M., 2016. A review on potential usage of industrial waste materials for binding heavy metal ions from aqueous solutions. *J. Water Process Eng.* 10, 39-47.
- American Public Health Association (APHA), 2012a. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22<sup>th</sup> ed. Washington, DC, USA.
- APHA, 2012b. Alkalinity titration, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22<sup>nd</sup> ed. Washington, DC, USA.
- American Society for Testing and Materials (ASTM), 1995. Standard test method for pH of soils, *Annual Book of ASTM Standards Vol. 04.08, Section D 2216–98* Washington, DC, pp.27-34.
- ASTM, 2007. Standard test method for particle-size analysis of soils, *Annual Book of ASTM Standards Vol. 04.08, Section D422-63*, West Conshohocken, PA.
- ASTM, 2015. Standard methods for sulphate-reducing bacteria in water and water-formed deposits, *Annual Book of ASTM Standards D 4412-15*, West Conshohocken, PA.
- ASTM, 2016. Standard test method for determination of water content of soil by direct heating, *Annual Book of ASTM Standards Vol. 04.08, Section D4959-16*, West Conshohocken, PA.
- Association Française de Normalisation (AFNOR), 1986. *Essais des eaux—Dosage des ions sulfates—Méthode néphélométrique*. NF T90–040.
- 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, 7837-7853.
- Bakatula, E.N., Richard, D., Neculita, C.M., Zagury, G.J., 2018. Determination of point of zero charge of natural organic materials. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 7823–7833.



- Banks, D., Younger, P.L., Arnesen, R.T., Iversen, E.R., Banks, S.B., 1997. Mine-water chemistry: the good, the bad and the ugly. *Environ. Geol.* 32, 157-174.
- 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.
- Benner, S.G., Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Mayer, K.U., 2002. Rates of sulfate reduction and metal sulfide precipitation in a permeable reactive barrier. *Appl. Geochem.* 17, 301-320.
- 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.
- Chapman, H.D., 1965. Cation exchange capacity, in: Black, C.A. (Ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 1. Agron. Monogr. vol. 9.* ASA, Madison, WI, pp. 891–901.
- Cochran, W.G., 1950. Estimation of bacterial densities by means of the most probable number. *Biometrics* 6, 105-116.
- Cocos, I.A., Zagury, G.J., Clément, B., Samson, R., 2002. Multiple factor design for reactive mixture selection for use in reactive walls in mine drainage treatment. *Water Res.* 36, 167-177.
- Ettner, D.C., 2007. Passive mine water treatment in Norway. *Proceedings of the IMWA (International Mine Water Association) Symposium, (Cagliari, Italy).*
- Fattore, G., Gusek, J., Clark, T., Josselyn, L., 2017. Sulfate removal in biochemical reactors and scrubbers treating neutral low-metal concentration MIW. *Proceedings of the American Society of Mining and Reclamation, Morgantown, WV, USA.*
- Feng, Q., Li, T., Qian, B., Zhou, L., Gao, B., Yuan, T., 2014. Chemical characteristics and utilization of coal mine drainage in China. *Mine Water Environ.* 33, 276-286.
- 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., 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, 1833-1843.
- Gould, W. D., Stichbury, M., Francis, M., Lortie, L., Blowes, D.W., 2003. An MPN method for the enumeration of iron-reducing bacteria. Proceedings of the Mining and the Environment Conference, (Sudbury, ON, Canada).
- Guo, Q., Blowes, D.W., 2009. Biogeochemistry of two types of permeable reactive barriers, organic carbon and iron-bearing organic carbon for mine drainage treatment: Column experiments. *J. Contam. Hydrol.* 107, 128-139.
- Hach Company, 2013. DR/890 Colorimeter procedure manual, Available at: <http://www.hach.com/> (last access: 7 January 2019).
- Huang, L., Liu, G., Dong, G., Wu, X., Wang, C., Liu, Y., 2017. Reaction mechanism of zero-valent iron coupling with microbe to degrade tetracycline in permeable reactive barrier (PRB). *Chem. Eng. J.* 316, 525-533.
- Hussong, D., Damare, J.M., Limpert, R.J., Sladen, W.J., Weiner, R.M., Colwell, R.R., 1979. Microbial impact of Canada geese (*Branta canadensis*) and whistling swans (*Cygnus columbianus columbianus*) on aquatic ecosystems. *Appl. Environ. Microbiol.* 37, 14-20.
- Janin A., Harrington J., 2013. Passive treatment of mine drainage waters: the use of biochar and wood products to enhance metal removal efficiency. Proceedings of the 2013 Northern Latitudes Mining Reclamation Workshop and 38<sup>th</sup> Annual Meeting of the Canadian Land Reclamation Association Overcoming Northern Challenges, (Whitehorse, YT, Canada).
- Jeen, S.W., Bain, J.G., Blowes, D.W., 2014. Evaluation of mixtures of peat, zero-valent iron and alkalinity amendments for treatment of acid rock drainage. *Appl. Geochem.* 43, 66-79.
- Karri, S., Sierra-Alvarez, R., Field, J.A., 2005. Zero valent iron as an electron-donor for methanogenesis and sulfate reduction in anaerobic sludge. *Biotechnol. Bioeng.* 92, 810-819.
- Kaushal, S.S., Groffman, P.M., Likens, G.E., Belt, K.T., Stack, W.P., Kelly, V.R., Band, L.E., Fisher, G.T., 2005. Increased salinization of fresh water in the northeastern United States. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 102, 13517-13520.

- KTH, 2013. Visual MINTEQ, Version 3.0: a Window Version of MINTEQA2, available at: <http://vminteq.lwr.kth.se/> (last access: 7 January 2019).
- LaBar, J.A., Nairn, R.W., 2016. Impact of Na-SO<sub>4</sub> dominated ionic strength on trace metal removal products in vertical flow bioreactors. *Appl. Geochem.* 73, 24-34.
- Lefticariu, L., Walters, E.R., Pugh, C.W., Bender, K.S., 2015. Sulfate reducing bioreactor dependence on organic substrates for remediation of coal-generated acid mine drainage: field experiments. *Appl. Geochem.* 63, 70-82.
- Lewis A.E., 2010. Review of metal sulphide precipitation. *Hydrometallurgy* 104, 222-234.
- Lindsay, M.B., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., Gould, W.D., 2008. Zero-valent iron and organic carbon mixtures for remediation of acid mine drainage: Batch experiments. *Appl. Geochem.* 23, 2214-2225.
- Metal Mining Effluent Regulations (MMER), 2018. Department of Justice Canada. SOR/2002-222, Schedule 4. available at: <http://laws-lois.justice.gc.ca/eng/regulations/SOR-2002-222/> (last access: 7 January 2019).
- Neculita, C.M., Zagury, G.J., 2008. Biological treatment of highly contaminated acid mine drainage in batch reactors: Long-term treatment and reactive mixture characterization. *J. Hazard. Mater.* 157, 358-366.
- Neculita, C.M., Zagury, G.J., Bussière, B., 2007. Passive treatment of acid mine drainage in bioreactors using sulfate-reducing bacteria. *J. Environ. Qual.* 36, 1-16.
- Nielsen, G., Hatam, I., Abuan, K.A., Janin, A., Coudert, L., Blais, J.F., Mercier, G., Baldwin, S.A., 2018a. Semi-passive in-situ pilot scale bioreactor successfully removed sulfate and metals from mine impacted water under subarctic climatic conditions. *Water Res.* 140, 268-279.
- Nielsen, G., Janin, A., Coudert, L., Blais, J.F., Mercier, G., 2018b. Performance of sulfate-reducing passive bioreactors for the removal of Cd and Zn from mine drainage in a cold climate. *Mine Water Environ.* 37, 42-55.
- Nordstrom, D.K., Blowes, D.W., Ptacek, C.J., 2015. Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update. *Appl. Geochem.* 57, 3-16.

- Oren, A., 2011. Thermodynamic limits to microbial life at high salt concentrations. *Environ. Microbiol.* 13, 1908-1923.
- Potts, P.J., 1987. *A Handbook of Silicate Rock Analysis*. Blakie & Son Ltd, p. 622.
- Qiu, Q., Jiang, X., Lv, G., Chen, Z., Lu, S., Ni, M., Yan, J., Deng, X., 2018. Adsorption of heavy metal ions using zeolite materials of municipal solid waste incineration fly ash modified by microwave-assisted hydrothermal treatment. *Powder Technol.*, 335, 156-163.
- 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 drainage. *Appl. Geochem.* 73, 13-23.
- Reisinger, R., Gusek, J., Richmond, T., 2000. Pilot-scale passive treatment test of contaminated waters at the historic Ferris-Haggarty Mine, Wyoming. *Proceedings of the ICARD (International Conference on Acid Rock Drainage)*, (Denver, CO, USA).
- Reisman, D., Rutkowski, T., Smart, P., Gusek, J., Sieczkowski, M., 2009. Passive treatment and monitoring at the Standard Mine Superfund site, Crested Butte, CO. *Proceedings of the American Society of Mining and Reclamation*, Billings, USA.
- 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, 133-153.
- Sun, W., Nešić, S., Woollam, R., 2009. The effect of temperature and ionic strength on iron carbonate ( $\text{FeCO}_3$ ) solubility limit. *Corros. Sci.* 51, 1273-1276.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency), 2014. Reference guide to treatment technologies for mining-influenced water. EPA 542-R-14-001, 94p.
- Vallero, M.V., Lettinga, G., Lens, P.N., 2005. High rate sulfate reduction in a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBaR) at high salinity. *J. Membr. Sci.* 253, 217-232.
- Van Dam, R.A., Harford, A.J., Lunn, S.A., Gagnon, M.M., 2014. Identifying the cause of toxicity of a saline mine water. *Plos ONE* 9, e106857.

- Van den Brand, T.P., Roest, K., Chen, G.H., Brdjanovic, D., van Loosdrecht, M.C., 2015. Effects of chemical oxygen demand, nutrients and salinity on sulfate-reducing bacteria. *Environ. Eng. Sci.* 32, 858-864.
- Warrender, R., Pearce, N.J., 2007. Remediation of circum-neutral, low-iron waters by permeable reactive media. *Proceedings of the IMWA Symposium, (Cagliari, Italy)*.
- Waybrant, K.R., Blowes, D.W., Ptacek, C.J., 1998. Selection of reactive mixtures for use in permeable reactive walls for treatment of mine drainage. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1972-1979.
- Widdel, F. 1988. Microbiology and ecology of sulfate- and sulfur-reducing bacteria, in: Zehnder, A.J.B. (Ed.), *Biology of Anaerobic Microorganisms*. John Wiley & Sons, New York, pp. 469–586.
- Wong, V.N.L., Johnston, S.G., Burton, E.D., Bush, R.T., Sullivan, L.A., Slavish, P.G., 2010. Seawater causes rapid trace metal mobilisation in coastal lowland acid sulfate soils: implications of sea level rise for water quality. *Geoderma* 160, 252–263.
- Zagury, G.J., Kulnieks, V.I., Neculita, C.M., 2006. Characterization and reactivity assessment of organic substrates for sulphate-reducing bacteria in acid mine drainage treatment. *Chemosphere* 64, 944-954.
- Zhang, M., Wang, H., 2014. Organic wastes as carbon sources to promote sulfate reducing bacterial activity for biological remediation of acid mine drainage. *Miner. Eng.* 69, 81-90.

## CHAPITRE 4    ARTICLE 3 - SALINITY AND LOW TEMPERATURE EFFECTS ON THE PERFORMANCE OF COLUMN BIOCHEMICAL REACTORS FOR THE TREATMENT OF ACIDIC AND NEUTRAL MINE DRAINAGE<sup>3</sup>

Ce chapitre a été soumis, en janvier 2019, pour publication potentielle dans la revue *Chemosphere*.

### 4.1 Résumé

Les réacteurs passifs biochimiques (RPB) représentent une technologie prometteuse pour le traitement du drainage minier. Dans cette étude, l'influence de la température (22 et 5°C), de la salinité (0 et 20 g/L) et du temps de rétention hydraulique (TRH) sur l'efficacité des RPB pour le traitement du drainage minier acide et neutre (DMA et DMN) a été évalué durant 8 mois. Les résultats obtenus ont montré une meilleure efficacité avec les TRH les plus élevés (1 vs 0,5 jours, pour le DMN, et 5 vs 2,5 jours, pour le DMA). À température ambiante, l'enlèvement des métaux et des sulfates a été meilleur pour le DMN non salin que le DMN salin (>99% vs 95% pour le Cu, 99% vs 65% pour le Ni, 90% vs 75% pour le Fe, et <12% vs <3% pour le sulfate), après 3 mois du traitement. Des résultats similaires ont été observés pour le DMA non salin et salin (>99 % vs 95 % pour le Cu, >99% vs 74% pour le Ni, >99% vs 80% pour le Fe, et <99% vs <96% pour le sulfate). À 5°C, l'efficacité du traitement a diminué surtout pour le Ni, passant de 99% à 74% pour un TRH de 1 jour, avec les colonnes de DMN (DMN-1), et un TRH de 5 jours avec celles de DMA salin (DMAS-5). Cependant, l'enlèvement des sulfates s'est avéré meilleur pour le DMA salin (<40 % vs <10 %). L'effet simultané de la faible température et la forte salinité a réduit les performances du RPB. Bien que les TRH les plus élevés entraînent une meilleure efficacité du

---

<sup>3</sup> Ben Ali, H.E., Neculita, C.M., Molson, J.W., Maqsoud, A., Zagury, G.J., 2019. Salinity and low temperature effects on the performance of column biochemical reactors for the treatment of acidic and neutral mine drainage. *Chemosphere* (soumis)

traitement, des problèmes hydrauliques tels que la diminution de la perméabilité du mélange réactif peuvent entraîner une inhibition du traitement des RPB à long terme.

**Mots-clés:** Drainage minier acide, drainage minier neutre, bioréacteur en colonne, salinité, basse température

## 4.2 Abstract

Passive biochemical reactors (PBRs) represent a promising option for the treatment of mine drainage. In this study, the influence of temperature (22 and 5°C), salinity (0 and 20 g/L) and hydraulic retention time (HRT) on the efficiency of PBRs for the treatment of acidic and neutral mine drainage (AMD and NMD) was evaluated over 8 months. Results showed better efficiency with higher HRTs (1 vs. 0.5 day for NMD and 5 vs. 2.5 for AMD). At room temperature, the removal of metals and sulfate was better for non-saline relative to saline NMD (>99% vs 95 % for Cu, 99% vs 65% for Ni, 90% vs 75% for Fe, and <12% vs <3% for  $\text{SO}_4^{2-}$ ), after 3 months. Similar results were found for non-saline and saline AMD (>99% vs 95% for Cu, >99% vs 74% for Ni, >99% vs 80% for Fe, and <99% vs <96% for  $\text{SO}_4^{2-}$ ). At 5°C, removal efficiency decreased especially for Ni, from 99% to 74% for 1 day of HRT with NMD (NMD-1) and 5 days HRT with saline AMD (SAMD-5) columns. However, sulfate removal was found to be better in saline AMD (<40% vs <10%). The simultaneous effect of low temperature and high salinity further decreased PBR performance. Although higher HRTs entailed better removal efficiency, hydraulic problems such as decreases in permeability of the reactive mixture may still lead to inhibition of long-term PBR efficiency.

**Keywords:** Acid mine drainage, neutral mine drainage, column bioreactor, salinity, low temperature

### 4.3 Introduction

Mine drainage, both acidic and neutral, is a major problem common to mining regions worldwide. Human intervention is thus necessary to control and treat contaminants production and to avoid environmental impacts on the surrounding ecosystems (Skousen et al., 2019). At closed or abandoned mine sites, passive treatment systems are often used, for acid mine drainage (AMD) and neutral mine drainage (NMD) treatment, as an essential complementary approach for successful mine site reclamation (USEPA, 2014). Passive biochemical reactors (PBRs) are considered an efficient technology used for acidity neutralization and metal and sulfate removal from mine drainage (MD). The principle of this technology consists of a gravity-fed flow of MD through the reactor, where the contact with the reactive mixture favors treatment by different physical, chemical and biological mechanisms. Acidity is reduced by dissolution of a neutralizing agent and by production of bicarbonate from bacterial sulfate reduction, both of which lead to increased alkalinity (Dvorak et al., 1992). For metals, removal takes place by both precipitation and co-precipitation in the forms of sulfides, carbonates, and oxy-hydroxides or by sorption. The sulfate can also be removed by precipitation in the form of gypsum for example, by microbiological reduction to sulfides, or by sorption (Fernando et al., 2018; Silva et al., 2012; Skousen et al., 2017).

PBRs generally use reactive mixtures containing a structuring agent (e.g., sand, gravel), a source of organic carbon (e.g., peat, wood chips), a neutralizing agent (e.g., ash), and an inoculum of sulfate-reducing bacteria (SRB) (e.g., sludge, sediments) (Cocos et al., 2002; Waybrant et al., 2002; Zagury et al., 2006). The choice of reactive mixtures is essentially based on the quality of the MD to be treated, the specific environment, and on the availability of materials at or near the mine site.

Laboratory testing is generally necessary to determine the appropriate design of PBRs (Gusek, 2005). This is usually performed through column testing to select the optimal design parameters, including hydraulic retention time (HRT) and the composition of reactive mixtures, essential to achieve an efficient long-term treatment (Adams et al., 2014). The HRT is a crucial parameter for the design of PBRs, which is affected by the hydraulic conductivity ( $K_{sat}$ ) and the substrate porosity, as well as by the formation of solid metal phases and/or gypsum (Ayora et al., 2013; Rötting et al., 2008). A judicious choice of the HRT is necessary to achieve treatment objectives



(McCauley, 2011). In fact excessively long HRTs can affect the long term-efficiency because of organic matter depletion, while HRTs which are too short may provide insufficient time for treatment (Gusek, 2005).

For AMD, HRTs are generally longer than those used for NMD treatment by PBRs. Indeed, 2 to 7 days are often used for the treatment of AMD to ensure sufficient time for metal removal mainly by precipitation as oxy-hydroxides, carbonates or sulfides, and by co-precipitation, primarily with iron oxy-hydroxides (Vasquez et al., 2018; Sato et al., 2017). For low temperature and or/ high salinity, as well as for high contamination levels, research suggests that longer HRTs are required for effective treatment (Biermann et al., 2014; Kuyucak et al., 2006; Genty et al., 2018).

In the case of NMD, PBR treatment requires a shorter HRT, from a few hours to 1 day (Aoyagi et al., 2017; Gandy et al., 2016) since sorption is the main metal removal mechanism. However recent studies, treating NMD in northern climates, have needed very long HRTs (14 days) because of the absence of support for SRB growth (Nielson et al., 2018).

The PBRs have been successfully used to treat moderately contaminated MD under temperate or semi-arid climates (Skousen et al., 2017; USEPA, 2014). However, PBR performance in northern climates characterized by low temperatures ( $<5^{\circ}\text{C}$ ) and often high salinities (up to 40 g/L) is particularly challenging (Ben Ali et al., 2019a). Previous studies at laboratory and field scales have shown that low temperatures can reduce, by over 50%, the efficiency of MD treatment in a PBR by decreasing the biogeochemical process kinetics (Benner et al., 2002; Nielsen et al., 2018). High leachate salinity, originating from sulfide oxidation, seawater intrusion at coastal mines, dewatering of deep mines that encroach on stagnant saline groundwater, and the application of de-icing salts represents another challenge (Banks et al., 1997; Feng et al., 2014; Kaushal et al., 2005; Nordstrom et al., 2015). PBR effectiveness can decrease at high salinity due to toxicity and osmotic stress on microorganisms, increased metal solubility, and due to competition of major ions with metals for sorption sites (Warrender and Pearce, 2007).

In this context, the objective of the present study was to evaluate the influence of low temperature and high salinity on the efficiency of PBRs for the treatment of AMD and NMD, including their effect on hydraulic parameters ( $K_{\text{sat}}$  and porosity) and on the hydraulic retention time.

## 4.4 Materials and methods

### 4.4.1 Column bioreactor design, set-up, and operation

The experiments were performed with eight 11 L column PBRs (14 cm in diameter and 70 cm in height) equipped with tow caps at both ends. The bottom cap contained a perforated drainpipe used as an inlet for MD and the top cap contained a double perforated drainpipe for sampling of treated MD (Fig. 4.1). Each four columns were filled with a different reagent mixture according to the quality of the MD to be treated. For AMD, columns were filled with a reactive mixture consisting of 48% wood chips / sawdust, 10% leaf compost, 30% ash, 10% sand and 2% municipal sludge (dry weight in % w/w). For NMD, the reactive mixture consisted of 50% sphagnum peat moss, 20% leaf compost, 20% ash and 10% sand (dry weight in % w/w). These reactive mixtures were selected from previous batch tests as they were shown highly efficient for the treatment of synthetic AMD and NMD (Ben Ali et al., 2019b). In each column, the mixture was placed between two layers of gravel ( $\approx 5$  cm thickness) and fine-mesh geotextiles, at the top and bottom, prior to being covered. A temperature sensor was placed in the reactive mixture, in the middle of each column (35 cm high). Experiments were performed for 8 months with two MD qualities (AMD and NMD), and at two salinities (0 and 20 g  $\text{CaCl}_2/\text{L}$ ).

The synthetic AMD and NMD solutions, which were prepared weekly (Zagury et al., 2006), had the following composition (in mg/L):  $27 \pm 3.5 \text{ Fe}^{2+}$ ;  $49 \pm 3.7 \text{ Ni}^{2+}$ ;  $3.2 \pm 0.5 \text{ Cu}^{2+}$ ;  $1612 \pm 121 \text{ SO}_4^{2-}$  at pH 2.8-3.5, for AMD, and  $9.0 \pm 2.1 \text{ Fe}^{2+}$ ;  $28 \pm 3.4 \text{ Ni}^{2+}$ ;  $1.1 \pm 0.2 \text{ Cu}^{2+}$ ;  $519 \pm 53 \text{ SO}_4^{2-}$  at pH 5.1-7.8, for NMD. The salts used were  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . For saline MD, 20 g  $\text{CaCl}_2/\text{L}$  were also added to obtain an electrical conductivity of around 30 mS/cm (10-25 times higher than non-saline MD; 3.8 mS/cm for AMD and 1.2 mS/cm for NMD). The characteristics of the synthetic MD were representative of typical water qualities at a nickel-copper mine located in northern Canada (average annual air temperature of  $-10.3^\circ\text{C}$ ).

Columns were operated at 0.5 and 1 day of HRT for NMD and at 2.5 and 5 days of HRT for AMD, with vertically upward flow (Fig. 4.1). The reactors were tested at ambient temperature ( $22 \pm 0.5^\circ\text{C}$ ) during the first 3 months, and were then transferred to a cold room at low temperature ( $5 \pm 1^\circ\text{C}$ ) for the next 5 months. For simplicity, columns were named according to

the quality of the MD to be treated and the selected HRT (e.g., for saline AMD treatment with HRT of 2.5 days, column name is SAMD-2.5).

Prior to starting the continuous feed of the columns, only the PBRs that treated acidic influent (AMD/SAMD) were incubated at room temperature for 1 week. Columns were fed with synthetic MD using precision peristaltic pumps (Masterflex L/S, Cole-Parmer, Vernon Hills, IL), which were calibrated prior to starting the tests. A continuous flow rate of 11.3 mL/min (for 0.5-day HRT), 5.6 mL/min (for 1-day HRT), 2.1 mL/min (for 2.5-days HRT) and 1.0 mL/min (for 5-days HRT) was maintained for 8 months.

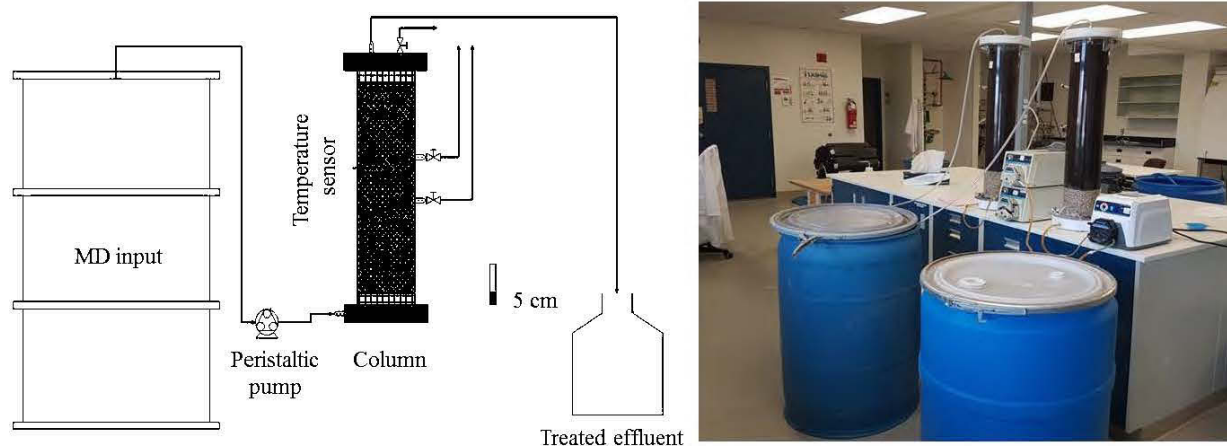


Figure 4.1 Experimental column PBR design as used in this study. Flow is vertically upward.

#### 4.4.2 Water sampling and analysis

The MD and treated water quality were monitored by weekly sampling and analysis of the pH, oxidation-reduction potential (ORP), electrical conductivity (EC), dissolved oxygen (DO), acidity, alkalinity, and total metal and sulfate concentrations. The pH and ORP were measured with an Orion Triode sensor coupled with a Benchtop pH/ISE Meter Orion model 920 (relative precision  $\pm 0.01$  pH) and with a Pt/Ag/AgCl sensor link to a Benchtop pH/ISE Meter Orion 920 (relative precision  $\pm 0.1$  mV), respectively. The EC and DO were determined using a HACH Sension 1 electrode (relative precision  $\pm 1\%$ ) and LDO10103-Hack HQ30d probe (relative precision  $\pm 0.1$  mg O<sub>2</sub> /L), respectively. The acidity and alkalinity were determined by titration on non-filtered samples with a Metrohm Binkmann, 716 DMS Titrino titrator (APHA, 2012a) (relative precision of 1 mgCaCO<sub>3</sub>/L). Filtered samples (with a 0.45  $\mu$ m filter) used to quantify

metal content were acidified with 2% (v/v) nitric acid (70%) before analysis. Metal concentrations were analyzed using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES; Perkin Elmer 3000 DV) and the Inductively Coupled Plasma-Atomic Mass Spectrometry (ICP-MS; Agilent 7700X ICP-MS), for the non-saline and saline MD, respectively. The concentrations of  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and soluble sulfides ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ) were analysed with a pre-calibrated and standardized Hach DR/890 portable colorimeter using method Nr 8146, 5051 and 8131, respectively (Hach Company, 2013).

#### 4.4.3 Hydraulic parameters monitoring

Drainpipes were equipped with manometers placed at 20 cm and 45 cm (Fig. 4.1) to measure the pore water gradient and  $K_{sat}$  according to the HRT of each column before, during, and after the experiments. The  $K_{sat}$  was determined by temporarily raising the flow rate to increase the head-loss across the column and to obtain measurable values. The piezometer head differences between adjacent ports were then read. The  $K_{sat}$  (m/s) in the depth interval between two pressure ports was calculated using Darcy's Law:

$$K = Q \cdot L / (A \cdot H) \quad (1)$$

where Q is the water flow rate ( $\text{m}^3/\text{s}$ ), L is the distance between pressure ports (m), A is the cross-sectional area of the column ( $\text{m}^2$ ), and H is the hydraulic head difference between inlet and outlet (m).

The reactor porosity, before column set-up and at the end of the tests, was calculated as the ratio between void volume, calculated using the specific gravity ( $G_s$ -determined with a Micromeritics AccuPyc helium pycnometer 1330), and the total volume of the reactive mixture.

#### 4.4.4 Post-testing characterization

At the end of the testing period, the spent reactive mixtures were collected from the bottom (0-20 cm), the middle (20-40 cm), and the top (40-60 cm) of the columns, homogenized, vacuum-packed and stored at 4°C until analyzed. Physicochemical, microbiological and mineralogical characterizations were performed on selected solids from the different columns. The paste pH was measured in deionized water (1:10 solid-to-liquid ratio) according to Method 4972-95a (ASTM, 1995) using the instrumentation previously described. Total carbon and sulfur contents

were measured by a LECO carbon/sulfur analyzer (Maxxam Analytical, QC, Canada- detection limits of 0.05 wt. %). Total Kjeldahl nitrogen (TKN) was determined as per Method 4500-Norg (APHA, 2012b). For total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC) analyses, water extracts (1:10 solid-to-liquid ratio) were used. TOC analysis was carried out using a TOC analyzer DOHRMAN, model DC190 (Standard Method 5310B; APHA, 2012b). DOC analysis was performed at 680°C, using a TOC analyzer (SHIMAZU, model TOCVcph) on filtered (0.45 µm) and acidified samples (with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Spectrophotometry (Thermo Fisher Scientific Aquakem Photometric Analyzer) in deionized water was used to determine soluble sulfates on filtered samples (0.45 µm), using a 1:10 solid to liquid ratio, with stirring for 1 h following a method adapted from NF T 90–040 (AFNOR, 1986). Total metal content was determined following a multi-acid (HNO<sub>3</sub>, Br<sub>2</sub>, HCl and HF) digestion method using the ICP-AES (instrumentation previously described) (Potts, 1987). SRB counts were determined using the most probable number technique, method D4412-15 (ASTM, 2015). Mineralogical characterizations were performed on solids at the top and bottom of columns NMD-1, SNMD-1, AMD-5 and SAMD-5. This sampling strategy was performed in order to identify the nature of the precipitated minerals formed at the different levels of the columns and for the two MD qualities and salinities. A Scanning Electron Microscope (SEM) (HITACHI S-3500N) equipped with an Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) probe (20 kV, 140 A, 25 kPa and 15 mm) was used to observe microstructure and mineralogy of the solids which were previously dried at 40°C for 48h and metallized. An INCA data processor (Oxford Energy 450) was used to record images, element maps and chemical composition.

## **4.5 Results and discussion**

The evaluation of column efficiency is discussed for two periods (0-3 months and 3-8 months) for each MD quality (NMD and AMD).

### **4.5.1 NMD treatment**

#### **Bioreactor performance during the first 3 months of operation**

For the four columns NMD-0.5, NMD-1, SNMD-0.5 and SNMD-1, a slight difference was noted on the evolution of the measured physicochemical parameters (pH, ORP and alkalinity) (Table

4.1) after the HRT increase (from 0.5 to 1 day). In particular, the pH at the outlet of the columns increased slightly from 5.5–6.2 to 6.4–8.2. In addition, oxidizing conditions (ORP between 128 and 296 mV) were noted due to the low HRTs (0.5 and 1 day). These results are in agreement with a study performed on comparable substrates (mixtures of wood chips, hay, and cattle manure) with a longer HRT of 50h (Pinto et al., 2018). Columns treating saline NMD showed low alkalinity production (<113 mg/L as CaCO<sub>3</sub>) for both HRTs used. This can be explained by the lower SRB density (3 to 18 x 10<sup>3</sup> (cells/100 mL)) compared to the non-saline columns (50 to >160 x 10<sup>3</sup> (cells/100 mL)). Nonetheless, better efficiency was noted for non-saline NMD columns (>180 mg/L as CaCO<sub>3</sub> alkalinity production) which is in agreement with SRB counts (>10 times higher for non-saline AMD columns). Higher removal efficiency was found for Cu (80%-99%) relative to other metals (Fig. 4.2), probably because of higher affinity of Cu to the peat sorbent surface relative to Fe and Ni (Karathanasis et al., 1993; Vijayaraghavan et al., 2016). The removal efficiency of Fe and Ni was a function of HRT and salinity at room temperature (Fig. 4.2). The results showed greater metal removal with a 1-day HRT regardless of the NMD quality (saline vs non-saline). More than 99% of Ni was removed in NMD-1 compared to 20% and 65% for SNMD-0.5, SNMD-1, respectively, after 90 days. The competition of major ions (especially Ca<sup>2+</sup>) with Ni on the sorption sites might account for these findings (Warrender and Pearce, 2007).

Table 4.1 Average variation of physicochemical parameters for the PBR systems

Duration (months)		NMD-0.5	SNMD-0.5	NMD-1	SNMD-1	AMD-2.5	SAMD-2.5	AMD-5	SAMD-5
0-3	pH*	6.9-8.2	6.5-7.4	6.8-7.7	6.4-7.5	7.3-8.2	6.8-7.7	7.3-8.4	7.1-8.2
	ORP (mV)	268	128	296	173	-57	81	-25	66
	Acidity removal (%)	N/A**	N/A	N/A	N/A	81.6	5	78.4	10
	Alkalinity (mgCaCO <sub>3</sub> /L)	179	113.4	227.8	81.9	1009	315.5	1283	157.9
3-8	pH*	6.8-7.8	6.2-6.9	6.5-7.0	6.1-7.4	6.8-7.9	7.0-7.4	6.9-7.8	6.6-7.4
	ORP (mV)	257	260	259	315	81	101	201	235
	Acidity removal (%)	N/A	N/A	N/A	N/A	89.2	47	93.8	36.6
	Alkalinity (mgCaCO <sub>3</sub> /L)	60	40.3	97	34.7	158.3	93.4	263	59.3

\* Values represent the range of final pH measured during the treatment period

\*\* N/A-Not applicable

Significant Fe removal was also noted (>75% and >90% for saline NMD and non-saline NMD, respectively, at room temperature). As for  $\text{SO}_4$ , the results showed a release during the first three days, then a low removal efficiency (<27%) was noted regardless of the HRT and NMD quality (Fig. 4.2), indicating limited microbiological reduction.

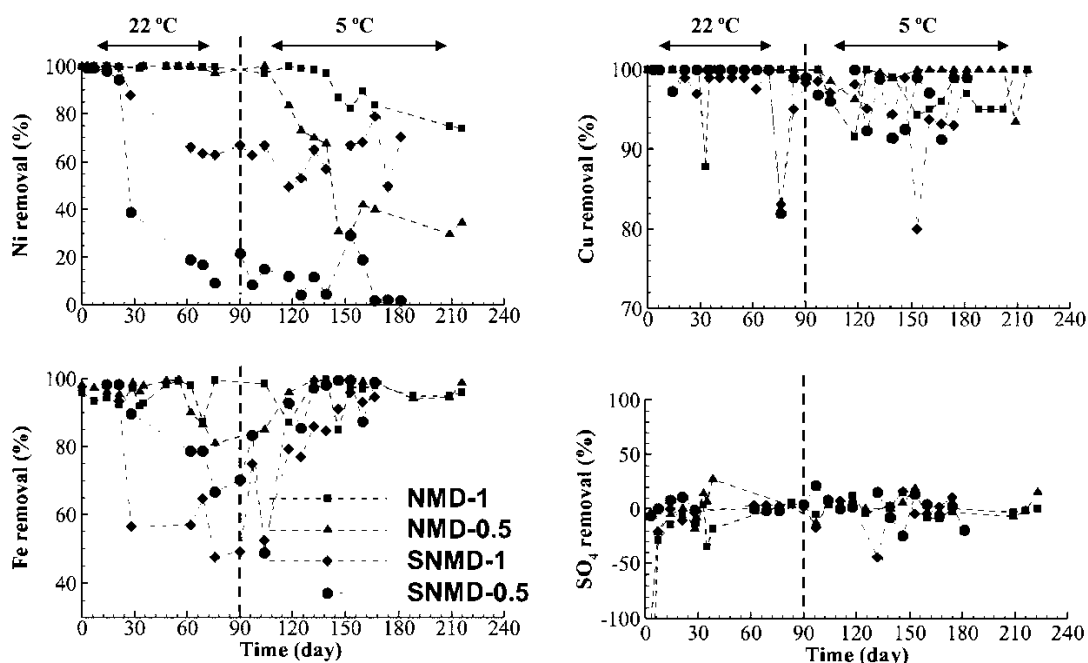


Figure 4.2 Relative removal of Ni, Fe, Cu and sulfate during columns treatment of NMD

### Bioreactor performance from month 3 to the end of the treatment period

The results of the second period of treatment, at low temperature ( $5 \pm 1^\circ\text{C}$ ), showed a slight decrease of pH from 6.4-8.2 to 6.1-8.0 with oxidizing conditions maintained throughout the treatment period (ORP: 257-315 mV). Alkalinity was 2 to 3 times lower than the first period (Table 4.1), and metal removal similar to the first period was observed (Fig. 4.2). Cu removal remained high throughout the treatment period (80-99%). After 240 days, Fe removal was also high regardless of the HRT and salinity (85-99%). Although Ni removal efficiency decreased at low temperature, better removal was found with higher HRT (1 day) as well as with non-saline NMD (80% for NMD-1 vs 70% for SNMD-1) after 240 days (Fig. 4.2). This is probably due to the rapid saturation of reactive mixture sorption sites for SNMD-columns as well as the endothermic Ni adsorption process, which is less favorable at low temperature (Gogoi et al., 2018). For  $\text{SO}_4^{2-}$ , removal efficiency remained low (<21%) during this treatment period for all columns.



The evolution of measured physicochemical parameters (pH, ORP, acidity and alkalinity) and sulfate concentrations were comparable for saline and non-saline NMD columns. The 1 day HRT showed better efficiency for sulfate and metal removal than 0.5 days. Low temperature influenced Ni removal for non-saline NMD, which decreased from more than 99% to 80% for NMD-1, after 240 days.

## 4.5.2 AMD treatment

### Bioreactor performance during the first 3 months of operation

Results obtained during the first period of treatment showed a pH increase, from 2.8-3.5 to 6.8-8.4 for all columns (Table 4.1). Slightly lower ORP values were noted (from -57 to -25 mV) for columns treating non-saline AMD compared to saline AMD where oxidizing conditions (ORP from 66 to 81 mV) were observed. Acidity removal and alkalinity production were increasingly important for non-saline AMD columns and at higher HRT (5 days) (Table 4.1). The SRB counts also showed a significant difference between AMD-5 and SAMD-5 at the end of the treatment. Indeed SRB density decreased over 200 times for saline columns. The adverse effect of salinity (osmotic stress and / or toxicity) on bacterial counts might explain the low alkalinity production following the substrate mineralization (Eq. 2) (Van Dam et al., 2014; Van den Brand et al., 2015), as given by:



where  $CH_2O$  represent short-chain organic carbon molecules.

Removal efficiency of metals (Fe, Cu and Ni) was greater than 85%, for all columns, from the first day of treatment, and was maintained until the end of the first period (Fig. 4.3). Nevertheless, a sulfate release (3500 mg/L) was observed during the first 3 days for columns treating non-saline AMD. This was probably caused by leaching of  $SO_4^{2-}$  from the reactive mixture, which was previously reported in studies using similar organic substrates (Song et al., 2012; Vasquez et al., 2016). A progressive increase of  $SO_4^{2-}$  removal was then noted, from 25% to 80% and 100% for the AMD-5 and SAMD-5 columns, respectively. This can be explained by both removal mechanisms including sulfate microbiological reduction and precipitation, especially in the form of gypsum ( $CaSO_4$ ) which was favored when sulfate and calcium concentrations were greater than 1500 mg/L and 500 mg/L, respectively (Fernando et al., 2018).

### **Bioreactor performance from month 3 to the end of the treatment period**

During the second treatment period, the effect of temperature was more pronounced. Although the pH of the effluent was maintained close to neutrality (6.6-7.9), the low temperature has clearly led to an ORP increase in all columns ( $>81$  mV). This evolution is probably linked to the depletion of available organic matter used by microorganisms since SRB counts exceeded  $900 \times 10^3$  (cells/100 mL) at the end of treatment for AMD-5. The drop in temperature showed a beneficial effect on the acidity removal compared to room temperature. In fact it increased from 78% to 94% for AMD-5 and from 10% vs 37% for SAMD-5. On the other hand, the alkalinity decreased at low temperature (AMD-5: 1283 mgCaCO<sub>3</sub>/L vs 263 mgCaCO<sub>3</sub>/L and SAMD-5: 158 mgCaCO<sub>3</sub>/L vs 59 mgCaCO<sub>3</sub>/L at 22 and 5°C, respectively). The high dissolution of neutralizing material used in the reactive mixture composition might have contributed to these results. In fact, the ash generally consisted of carbonates, bicarbonates and hydroxides (Vassilev et al., 2013). It is worth noting that low temperature improves the dissolution of carbonates, leading to more alkalinity production which in turn will be consumed by the acidity (Sun et al., 2009). Therefore, acidity removal increased and alkalinity production decreased.

Similar behavior was found for almost all metals and sulfate (Fig. 4.3). In fact in SAMD-5 at low temperature, metal removal decreased to 74% and 80% for Ni and Fe, respectively. For AMD-5, Ni removal remained high ( $>97\%$ ), whereas Fe removal decreased to 50-80%, at the same conditions (5°C). At the same time, Cu removal was not affected by temperature and HRT, with a steady removal of  $>97\%$ . At low temperature, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> removal decreased significantly for SAMD-5 ( $<40\%$ ) and was even absent for AMD-5. These results indicate that precipitation mechanisms, probably mostly as gypsum, takes over in the absence of sulfate reduction.

In summary, at room temperature, results showed that acidity neutralization and metal removal efficiency were maintained for saline/non-saline MD, for more than 90 days, at low HRTs (0.5 and 2.5 days for NMD and AMD, respectively). Better efficiency was found at an HRT of 1 day (NMD) and 5 days (AMD) for Ni, Cu, Fe and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> removal. At low temperature, although higher HRTs showed better efficiencies, a decrease was noted especially for Ni removal (from 99% to 74%) for NMD-1 and SAMD-5. The simultaneous effect of low temperature and high salinity decreased treatment performance, especially with AMD.

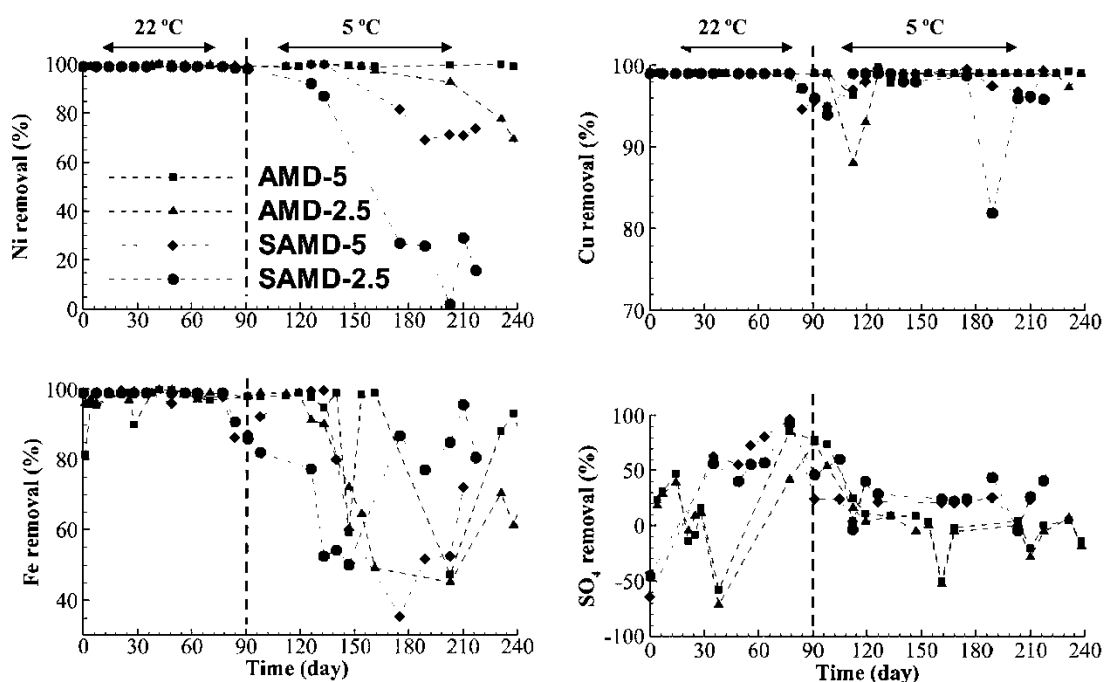


Figure 4.3 Relative removal of Ni, Fe, Cu and sulfate during treatment of AMD columns

### 4.5.3 Evolution of hydraulic parameters

Saturated hydraulic conductivity ( $K_{sat}$ ) measured for the initial reactive mixtures was comparable, i.e.  $6.2 \times 10^{-4}$  m/s (NMD) and  $5.6 \times 10^{-4}$  m/s (AMD). These values are consistent with previous studies using similar substrates (Champagne et al., 2005; Genty et al., 2018; Mostafa and Van Geel, 2015). Over time,  $K_{sat}$  decreased in all columns (Fig. 4.4). This decrease was more significant in columns treating saline MD, at higher HRT. However, for the two non-saline NMD columns, a rapid decrease in  $K_{sat}$  was observed from the beginning of treatment, which was probably due to the use of fine sand (particle size  $<2$  mm) as a structuring agent for these two columns, which was different in the other columns. In fact, a drop in  $K_{sat}$  (from  $6.2 \times 10^{-4}$  to  $2 \times 10^{-7}$  m/s) was noted after 65 and 90 days of follow-up, for NMD-0.5 and NMD-1, respectively. This decrease in  $K_{sat}$  could have been due to pore clogging. To maintain the desired flow rates, a portion of the reactive mixture was replaced with coarse sand (particle size 2-4 mm) on day 75 and 100 on columns NMD-0.5 and NMD-1, respectively (Fig. B.1), by drilling out a cylinder within the column 32 cm deep (top to bottom) and 2.5 cm in diameter. This problem was initially avoided for the two other columns treating saline-NMD (SNMD-0.5 and SNMD-1) by using coarser sand from the beginning. For the AMD columns, the problem did not arise, given the

different composition of the initial reactive mixture containing coarse materials (wood chips) and higher HRT (2.5 and 5 days).

When comparing the two qualities of MD, the results showed a clear effect on  $K_{sat}$  evolution. Indeed, a significant drop in permeability was observed with the NMD columns relative to the AMD columns at the end of the treatment period ( $10^{-6}$  vs  $10^{-5}$  m/s). The higher flow rate used for the NMD columns, causing fine particle migration up the column leading to pore clogging, might explain these observations. In addition, mineral precipitation, especially as oxy-hydroxides, as well as sorption on the surface of the reactive mixture materials, could lead to pore obstruction and decreasing permeability. The addition of salinity to the MD further decreased the  $K_{sat}$  probably due to the accumulation of salts within the reactive mixture pores (porosity also decreased from 0.73 to 0.61). For AMD, the drop in  $K_{sat}$  can also be related to pore clogging (porosity decreased from 0.66 to 0.51). A more significant decrease of  $K_{sat}$  was recorded in columns operated at higher HRT (AMD-5 and SAMD-5). This can be related to a longer time to enhance microbial growth and sorption in the porous medium. In addition, at low temperature, the decrease of  $K_{sat}$  was more significant. This can be attributed to the thermal effect of viscosity on  $K_{sat}$ . In fact, low temperature induces an increase in water viscosity, which in turn decreases hydraulic conductivity (Gao and Shao, 2015).

More rapid clogging, potentially attributed to microbial growth and swelling of the sawdust, might explain these results (Mondal et al., 2016).

In summary, several parameters could have influenced the evolution of  $K_{sat}$ , including MD quality, HRT and temperature. Results suggest that, for AMD treatment, a higher HRT could have induced changes in the hydraulic properties of the reactive mixture, especially at high temperature. For NMD, the short HRT likely led to the segregation of fine particles, restricting the flow. Hence, it is important to use a structuring agent with a large particle size.

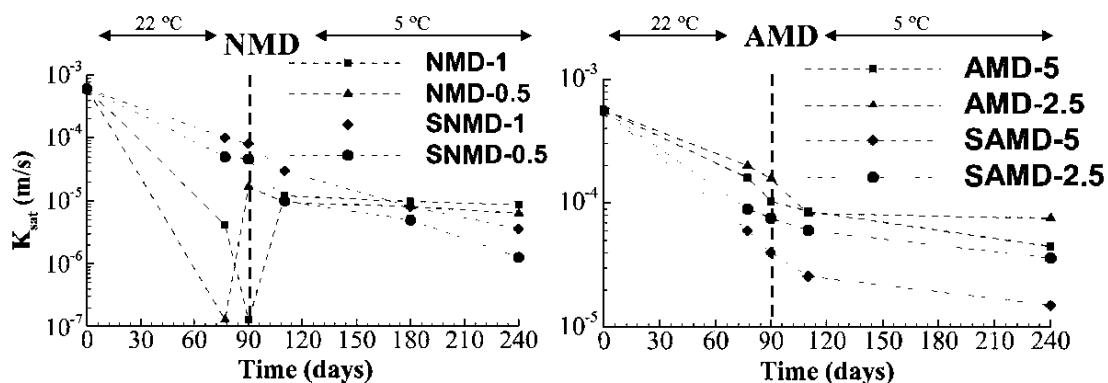


Figure 4.4 Saturated hydraulic conductivity evolution during the 240 day column tests

#### 4.5.4 Post-testing characterization

At the end of the treatment period, the reactive mixtures in all MD columns showed a pH >6.3 (Table 4.2). A significant reduction in pH was noted, especially at the bottom of the non-saline-NMD columns, while a similar trend was seen in all layers of the saline NMD. For the latter columns, the pH was lower (6.7 vs. 7.4) compared to the non-saline NMD. The effect of salinity on carbonate depletion in the reactive mixtures favoring dissolution could account for these results (Sun et al., 2009). For the AMD columns, the decrease in pH can be explained by the constant AMD input which can enhance the depletion of neutralizing agents (Genty et al., 2018; Vasquez et al., 2016). The pH decrease probably did not affect SRB activity for the NMD and AMD columns since their growth requires an optimal pH range of 5-8 (Postgate, 1984). No significant differences between total carbon and total sulfur were seen in samples from the top, middle and bottom layers for all MD columns at both HRTs (0.5 and 1 day for NMD and 2.5 and 5 days for AMD). However, the nitrogen decreased more for the two HRTs of non-saline MD (62% for NMD vs 38% for SNMD and 55% for AMD vs 40% for SNMD). Higher activity of SRB in the reactive mixture, in absence of salinity, could probably explain the results. Similar findings applied to TOC, which showed further reduction for non-saline MD vs. saline-MD columns. As a result, an increase in the TOC/TKN ratio was found. These results reflect a loss of carbon relative to nitrogen, mainly due to carbon release from peat or dissolution of wood chips/ash contained in the reactive mixtures of NMD and AMD.

Table 4.2 Physicochemical and microbiological characterization of the reactive mixtures (post-treatment) in the biochemical passive reactors

Sample location	pH	C <sub>total</sub> % p/p	S <sub>total</sub> % p/p	TKN (%ow/w dw)	TOC (%ow/w dw)	TOC/ TKN	SRB x 10 <sup>3</sup> (cells/100 mL)	Total metals (mg/kg dw)		
								Cu	Fe	Ni
Reactive mixture NMD	7.38	19.7	0.3	1.3	47.3	36.4	10	0.8	10.3	0.6
Top	7.48	20.2	0.3	0.5	30.0	63.2	>160	0.3	22.3	1.8
NMD-0.5	7.09	22.2	0.2	0.6	21.4	37.7	>160	0.4	22.7	13.6
Bottom	6.28	20.3	0.1	0.6	18.4	32.4	50	1.2	24.0	15.6
Top	6.57	20.4	0.2	0.8	40.7	49.3	50	0.3	16.2	2.8
SNMD-0.5	6.53	21.1	0.1	1.0	38.2	38.9	4	0.5	17.1	2.5
Bottom	6.69	20.0	0.1	0.9	35.7	37.8	3	1.4	19.5	12.6
Top	7.41	20.7	0.2	0.6	37.6	68.0	>160	0.3	22.7	0.6
NMD-1	7.25	21.2	0.1	0.6	30.7	49.3	90	0.4	22.2	6.9
Bottom	6.31	20.2	0.1	0.5	29.0	53.5	50	0.4	26.4	14.2
Top	6.65	20.1	0.2	0.9	37.8	40.7	18	0.3	15.4	2.3
SNMD-1	6.69	20.2	0.1	0.8	35.9	44.7	10	0.3	15.0	2.3
Bottom	6.70	19.8	0.1	0.9	34.9	40.3	3	0.4	14.6	2.5
Reactive mixture AMD	7.82	19.3	0.3	1.0	15.7	15.7	70	0.7	23.9	0.7
Top	7.16	17.4	0.8	1.2	5.0	4.0	>1600	0.5	31.5	4.0
AMD-2.5	6.64	14.7	0.8	1.5	5.5	3.6	>1600	0.6	32.4	8.6
Bottom	4.24	17.9	0.7	1.2	4.6	3.8	180	2.7	31.7	11.1
Top	6.5	17.5	0.3	0.9	7.7	8.9	350	1.2	26.9	2.8
SAMD-2.5	6.56	13.1	0.4	1.0	7.2	7.2	28	1.5	31.2	3.4
Bottom	6.42	12.5	0.3	1.0	10.4	10.7	4	1.9	33.1	3.9
Top	7.72	17.1	0.7	1.4	6.7	4.8	>1600	0.6	31.2	2.7
AMD-5	7.39	17.8	0.9	1.4	4.8	3.5	1600	0.6	30.8	7.0
Bottom	5.87	17.2	0.9	1.6	5.9	3.8	900	0.7	29.4	10.3
Top	6.64	14.2	0.4	1.1	9.5	9.0	63	0.9	26.9	3.0
SAMD-5	6.58	12.1	0.4	0.9	6.4	6.8	35	1.1	30.9	3.5
Bottom	6.32	10.8	0.4	0.8	7.4	9.8	2	1.6	37.6	3.6

This is in agreement with bacterial counts, which showed higher SRB density, especially for the non-saline MD columns (10 and >200 times higher for NMD and AMD, than for the saline-NMD and saline-AMD columns, respectively). In addition, SRB counts at the top of the columns showed a higher concentration of microorganisms. These results are consistent with metal (Cu, Fe and Ni) concentrations, which were lower in the top layer compared to the middle and the bottom, especially for lower HRTs.

Changes in microstructure of the reactive mixtures were evaluated by SEM-EDS. At the end of testing, various precipitates were observed on the surface with significant differences in terms of texture between the top and bottom of the columns (NMD-1, SNMD-1, AMD-5 and SAMD-5), especially for non-saline MD (Fig B.2). For the NMD column, the bottom layer was slightly covered by precipitates, in contrast to the upper layer. The migration of fine particles from the bottom to the top of the column, due to the high flow rate, which consequently coated the peat surface, might explain these findings (Fig B2 a and b). The elementary mineralogical analysis showed the presence of calcium, sodium, aluminum and silica which confirms the presence of precipitated plagioclase minerals, considered as silicate minerals, tectosilicates of the feldspar family (Fig. 4.5 a). Metals (Fe, Ni and Cu) were immobilized in these precipitates probably via sorption, as demonstrated by SEM-EDS analyses.

For saline-NMD, no significant difference in surface texture was observed between the top and the bottom layers (Fig B.2 c and d). This can be due to the accumulation of amorphous oxides (i.e. iron-aluminum oxides, titanium oxides), as well as other amorphous precipitates containing Fe, Al, Mg, Na, O, Ca and Cl. These elements may come from the dissolution of the salt used ( $\text{CaCl}_2$ ), the reactive mixture materials, as well as the composition of the NMD (Fig. 4.5 b).

Regarding AMD, the results of the non-saline columns showed that the bottom layer was more coated (Fig B.2 e and f), mainly by Fe oxides / hydroxides. Moreover, gypsum precipitates were also observed (Fig. 4.5 c). The same observation applies to saline AMD columns as for saline NMD, where no significant difference between the bottom and top layers was detected (Fig B.2 g and h). This can be due to the accumulation of salts on the surfaces of the wood chips, as well as the formation of gypsum precipitates (Fig. 4.5 d).

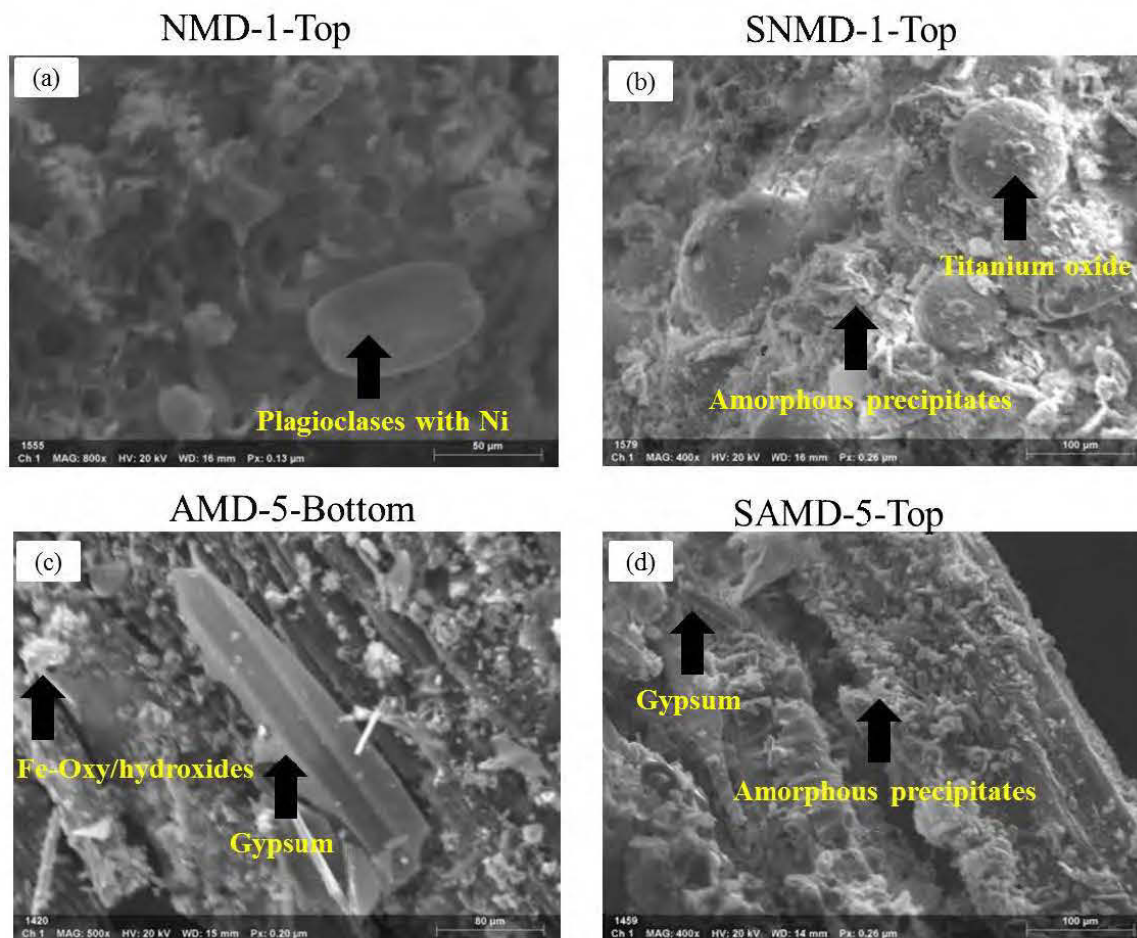


Figure 4.5 SEM-EDS images of minerals in the spent reactive mixtures of NMD-1 (a), SNMD-1(b), AMD-5 (c) and SAMD-5 (d)

## 4.6 Conclusion

This study evaluated the effect of temperature and salinity on the efficiency of column PBRs over an 8-month period, as well as the evolution of the hydraulic conductivity, during the treatment of two MD qualities (AMD and NMD), at two HRTs (0.5 and 1 day, for NMD, and 2.5 and 5 days, for AMD). The PBR efficiency was higher with higher HRTs (1 and 5 days for NMD and AMD, respectively). The higher salinity generally decreased removal efficiency of metals (Fe, Ni and Cu) for both MD qualities. At room temperature, metal removal efficiency was >99% for NMD-1 vs >65% for SNMD-1 and >99% for AMD-5 vs >74% for SAMD-5). Very low removal efficiency was observed for sulfate (<12%) for NMD, whereas it was between 20 and 99 % for AMD. This can be attributed to low microbial activity since the SRB density for NMD columns



is more than 10 times lower compared to AMD ones. The higher HRTs used when treating AMD probably enhanced SRB activity. The effect of low temperature was mostly observed for Ni and Fe, with removal efficiency decreasing from 99% to 75% and to 80%, for SNMD-1 and SAMD-5, respectively, at the end of the testing period. However, adverse effects of low temperature were found for sulfate with removal efficiency significantly lower for non-saline MD compared to saline MD (< 10% for AMD-5 vs <40% for SAMD-5 and <5 % for NMD-1 vs <16% for SNMD-1). These results indicate that the effect of mineral precipitation dominates over any microbiological activity. The simultaneous effect of low temperature and high salinity further decreased the performance of the PBRs, especially when used to treat AMD. The hydraulic conductivity of the reactive mixture decreased during the treatment of NMD columns, at the end of the treatment period ( $10^{-6}$  vs  $10^{-5}$  m/s), probably because of the higher flow rate and associated particle segregation. The decrease in  $K_{sat}$  was mainly caused by the migration of fine particles up the column, as well as by the formation of precipitates on the surface of the reactive mixtures. The choice of HRT in the PBRs must therefore be based on both, the quality of MD treated (AMD vs NMD, saline vs non-saline) and the climatic conditions (ambient vs low temperature). A deterioration of  $K_{sat}$ , which also decreases the long-term efficiency, should also be considered.

### **Acknowledgements**

This study was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), the 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 Research Institute on Mines and Environment (RIME-UQAT- Polytechnique): Agnico Eagle, Canadian Malartic Mine, Iamgold Corporation, Raglan Mine Glencore, Goldcorp and Rio Tinto. The authors gratefully acknowledge the laboratory assistance of Marc Paquin, Patrick Bernèche, Joël Beauregard, Alain Perreault, Dr. Rakotonimaro Tsiverihassina, and Cléante Langrée.

## References

- Adams, B., Anderson, R., Bless, D., Butler, B., Conway, B., Dailey, A., Zownir, A., 2014. Reference guide to treatment technologies for mining-influenced water. Vol. 542-R-14-001. US Environmental Protection Agency-OSRTI, Washington, DC.
- American Public Health Association (APHA), 2012a. Alkalinity titration, Standard methods for the examination of water and wastewater, 22<sup>nd</sup> ed. Washington, DC.
- APHA, 2012b. Standard methods for the examination of water and wastewater, 22<sup>th</sup> ed. Washington, DC.
- American Society for Testing and Materials (ASTM), 2015. Standard methods for sulphate-reducing bacteria in water and water-formed deposits. In: Annual book of ASTM standards D 4412-15, West Conshohocken, PA.
- ASTM, 1995. Standard test method for pH of soils, in: Annual book of ASTM standards Vol. 04.08, Section D 2216–98 Washington, DC, 27-34.
- Aoyagi, T., Hamai, T., Hori, T., Sato, Y., Kobayashi, M., Sato, Y., Inaba, T., Ogata, A., Habe, H., Sakata, T., 2017. Hydraulic retention time and pH affect the performance and microbial communities of passive bioreactors for treatment of acid mine drainage. *AMB Express* 7, 142.
- Association Française de Normalisation (AFNOR), 1986. Essais des eaux—Dosage des ions sulfates—Méthode néphélométrique. NF T90–040.
- 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, 7837-7853.
- Banks, D., Younger, P.L., Arnesen, R.T., Iversen, E.R., Banks, S.B., 1997. Mine-water chemistry: the good, the bad and the ugly. *Environ. Geol.* 32, 157-174.
- Ben Ali, H.E., Neculita, C.M., Molson, J.W., Maqsoud, A., Zagury, G.J., 2019a. Performance of passive systems for mine drainage treatment at low temperature and high salinity: A review. *Miner. Eng.* 134, 325-344.

- Ben Ali, H.E., Neculita, C.M., Molson, J.W., Maqsood, A., Zagury, G.J., 2019b. Efficiency of batch biochemical reactors for mine drainage treatment at low temperature and high salinity. *Appl. Geochem.* 103, 40-49.
- Benner, S.G., Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Mayer, K.U., 2002. Rates of sulfate reduction and metal sulfide precipitation in a permeable reactive barrier. *Appl. Geochem.* 17, 301-320.
- Biermann, V., Lillcrap, A.M., Magana, C., Price, B., Bell, R.W., Oldham, C.E., 2014. Applicability of passive compost bioreactors for treatment of extremely acidic and saline waters in semi-arid climates. *Water Res.* 55, 83-94.
- Champagne, P., Van Geel, P., Parker, W., 2005. A bench-scale assessment of a combined passive system to reduce concentrations of metals and sulphate in acid mine drainage. *Mine Water Environ.* 24, 124-133.
- Cocos, I.A., Zagury, G.J., Clément, B., Samson, R., 2002. Multiple factor design for reactive mixture selection for use in reactive walls in mine drainage treatment. *Water Res.* 36, 167-177.
- Dvorak, D.H., Hedin, R.S., Edenborn, H.M., McIntire, P.E., 1992. Treatment of metal-contaminated water using bacterial sulfate reduction: Results from pilot-scale reactors. *Biotechnol. Bioeng.* 40, 609-616.
- Feng, Q., Li, T., Qian, B., Zhou, L., Gao, B., Yuan, T., 2014. Chemical characteristics and utilization of coal mine drainage in China. *Mine Water Environ.* 33, 276-286.
- 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.
- Gandy, C.J., Davis, J.E., Orme, P.H., Potter, H.A., Jarvis, A.P., 2016. Metal removal mechanisms in a short hydraulic residence time subsurface flow compost wetland for mine drainage treatment. *Ecol. Eng.* 97, 179-185.
- Gao, H., Shao, M., 2015. Effects of temperature changes on soil hydraulic properties. *Soil Tillage Res.* 153, 145-154.

- 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, 686–695.
- Gogoi, H., Leiviskä, T., Heiderscheidt, E., Postila, H., Tanskanen, J., 2018. The Effectiveness of metal and metalloid sorption from mining influenced waters by natural and modified peat. *Mine Water Environ.* 37, 734–743.
- Gusek, J.J., 2005. Design challenges for large scale sulfate reducing bioreactors, in: Calabrese, E.J., Kostecki, P.T., Dragun, J. (Eds.), *Contaminated soils, sediments and water*. Springer, Boston, MA, pp. 33-44.
- Hach Company, 2013. DR/890 Colorimeter procedure manual, available at: <http://www.hach.com/> (last access: 24 January 2019).
- Karathanasis, A.D., Thompson, Y.L., 1993. Substrate effects on metal retention and speciation in simulated acid mine wetlands. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 51, 421-429.
- Kaushal, S.S., Groffman, P.M., Likens, G.E., Belt, K.T., Stack, W.P., Kelly, V.R., Band, L.E., Fisher, G.T., 2005. Increased salinization of fresh water in the northeastern United States. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 102, 13517-13520.
- 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 International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD)*, Missouri, MO, USA.
- McCauley, C., 2011. Assessment of passive treatment and biogeochemical reactors for ameliorating acid mine drainage at Stockton coal mine. PhD thesis, University of Canterbury, Christchurch, New Zealand.
- Mondal, P.K., Lima, G., Zhang, D., Lomheim, L., Tossell, R.W., Patel, P., Sleep, B.E., 2016. Evaluation of peat and sawdust as permeable reactive barrier materials for stimulating in situ biodegradation of trichloroethene. *J. Hazard. Mater.* 313, 37-48.
- Mostafa, M., Van Geel, P.J., 2015. Impact of bioclogging on peat vs. sand biofilters. *Vadose Zone J.* 14.

- Nielsen, G., Hatam, I., Abuan, K.A., Janin, A., Coudert, L., Blais, J.F., Mercier, G., Baldwin, S., 2018. Semi-passive in-situ pilot scale bioreactor successfully removed sulfate and metals from mine impacted water under subarctic climatic conditions. *Water Res.* 140, 268-279.
- Nordstrom, D.K., Blowes, D.W., Ptacek, C.J., 2015. Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update. *Appl. Geochem.* 57, 3-16.
- Pinto, P.X., Al-Abed, S.R., McKernan, J., 2018. Comparison of the efficiency of chitinous and ligneous substrates in metal and sulfate removal from mining-influenced water. *J. Environ. Manage.* 227, 321-328.
- Postgate, J.R., 1984. *The Sulphate-reducing Bacteria*. Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Potts, P.J., 1987. *A Handbook of Silicate Rock Analysis*. Blakie & Son Ltd, p. 622.
- 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, 1660-1674.
- Sato, Y., Hamai, T., Hori, T., Habe, H., Kobayashi, M., Sakata, T., 2017. Year-round performance of a passive sulfate-reducing bioreactor that uses rice bran as an organic carbon source to treat acid mine drainage. *Mine Water Environ.* 37, 586–594
- Silva A.M., Lima R.M.F., Leão V.A., 2012. Mine water treatment with limestone for sulfate removal. *J. Hazard. Mater.* 221, 45-55.
- Skousen, J., Zipper, C.E., McDonald, L.M., Hubbart, J.A., Ziemkiewicz, P.F., 2019. Sustainable reclamation and water management practices, in: Hirschi, J. (Eds.), *Advances in productive, safe, and responsible coal mining*. Woodhead Publishing, pp. 271-302.
- 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, 133-153.
- Song, H., Yim, G.J., Ji, S.W., Nam, I.H., Neculita, C.M., Lee, G., 2012. Performance of mixed organic substrates during treatment of acidic and moderate mine drainage in column bioreactors. *J. Environ. Eng.* 138, 1077-1084.

- Sun, W., Nešić, S., Woollam, R., 2009. The effect of temperature and ionic strength on iron carbonate ( $\text{FeCO}_3$ ) solubility limit. *Corros. Sci.* 51, 1273-1276.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency), 2014. Reference guide to treatment technologies for mining-influenced water. EPA 542-R-14-001, 94p.
- Van Dam, R.A., Harford, A.J., Lunn, S.A., Gagnon, M.M., 2014. Identifying the cause of toxicity of a saline mine water. *Plos One* 9, e106857.
- Van den Brand, T.P., Roest, K., Chen, G.H., Brdjanovic, D., van Loosdrecht, M.C., 2015. Effects of chemical oxygen demand, nutrients and salinity on sulfate-reducing bacteria. *Environ. Eng. Sci.* 32, 858-864.
- Vasquez, Y., Escobar, M.C., Neculita, C.M., Arbeli, Z., Roldan, F., 2016. Biochemical passive reactors for treatment of acid mine drainage: effect of hydraulic retention time on changes in efficiency, composition of reactive mixture, and microbial activity. *Chemosphere* 153, 244-253.
- Vasquez, Y., Escobar, M.C., Saenz, J.S., Quiceno-Vallejo, M.F., Neculita, C.M., Arbeli, Z., Roldan, F., 2018. Effect of hydraulic retention time on microbial community in biochemical passive reactors during treatment of acid mine drainage. *Bioresour. Technol.* 247, 624-632.
- Vassilev, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G., 2013. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification. *Fuel* 105, 40-76.
- Vijayaraghavan, K., Rangabhashiyam, S., Ashokkumar, T., Arockiaraj, J., 2016. Mono-and multi-component biosorption of lead (II), cadmium (II), copper (II) and nickel (II) ions onto coco-peat biomass. *Sep. Sci. Technol.* 51, 2725-2733.
- Waybrant, K.R., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., 2002. Treatment of mine drainage using permeable reactive barriers: column experiments. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1349-1356.
- Warrender, R., Pearce, N.J., 2007. Remediation of circum-neutral, low-iron waters by permeable reactive media. In: *Proceedings of IMWA Symposium, Cagliari, Italy.*

Zagury, G.J., Kulnieks, V.I., Neculita, C.M., 2006. Characterization and reactivity assessment of organic substrates for sulphate-reducing bacteria in acid mine drainage treatment. *Chemosphere* 64, 944-954.

## CHAPITRE 5 PRÉDICTION DE L'EFFICACITÉ DU TRAITEMENT PASSIF DU DRAINAGE MINIER À LONG TERME

### Préambule

Il a été mentionné dans le chapitre 4 que l'effet simultané de la faible température ainsi que de la forte salinité a un impact négatif sur le traitement passif, par RPB, du DM neutre et acide. Un des objectifs importants de RPB est de maintenir une efficacité satisfaisante de traitement à long terme dans les conditions spécifiques. La modélisation de transport réactif est un outil de choix pour simuler l'impact de divers paramètres et scénarios sur l'efficacité à long terme des RPB.

Ce chapitre vise une comparaison entre les résultats obtenus à l'aide de la modélisation et ceux obtenus lors des essais expérimentaux en colonne (chapitre 4). Ce chapitre sera jumelé avec les travaux de terrain (résultats en cours) réalisés sur le site du partenaire industriel dans le cadre d'une maîtrise (El-Kilani, 2019) et fera potentiellement le sujet d'un article de revue scientifique.

### 5.1 Introduction

Le traitement passif du DM présente une des étapes essentielles pour la restauration des sites miniers. Plusieurs technologies existent de nos jours, et le choix du type de traitement approprié se base principalement sur la qualité du DM à traiter, les conditions environnementales et surtout la disponibilité des matériaux dans la région. Dans cette étude, un intérêt particulier a été porté pour le RPB qui sera évalué pour une éventuelle installation dans les conditions du site minier du partenaire du projet (mine Raglan). L'évaluation de l'effet simultané de la faible température ( $< 4^{\circ}\text{C}$ ) et de la forte salinité (20 g/L) sur l'efficacité du RPB pour le traitement de deux qualités de DM (DMA et DMN) a été l'objectif principal de cette étude. En effet, bien que le traitement du DM moyennement contaminé par les RPB a montré des performances satisfaisantes en climat tempéré ou semi-aride, les connaissances sur son efficacité en climat nordique sont plus précaires, étant donné que ce DM peut être caractérisé, à la fois, par une faible température ( $5^{\circ}\text{C}$ ) et une forte salinité ( $> 20$  g/L). Il est toutefois à noter que certaines études ont déjà été réalisées pour évaluer l'influence de chaque paramètre, séparément, sur l'efficacité des RPB (Biermann et al., 2014; Clyde et al., 2016; Ness et al., 2014; Nielsen et al., 2018a, 2018b, 2019).



Afin d'évaluer leurs performances en climat nordique et en déduire l'effet simultané de la faible température (5°C) et de la forte salinité (25 g/L) sur l'efficacité d'enlèvement des métaux et/ou des sulfates ainsi que la neutralisation de l'acidité lors du traitement du DMA, des essais en colonnes à l'échelle du laboratoire ont été réalisés pour une durée de 8 mois (Ben Ali et al., 2019c).

Ces essais ont fait l'objet d'une modélisation afin de comprendre les mécanismes de traitement impliqués et de prédire leurs efficacités à long terme. Les travaux ont été réalisés dans 8 colonnes de 11 L. Ces colonnes ont été alimentées en continu par du DMA/DMN salin et non salin (selon le cas à l'étude). Durant les 3 premiers mois de l'étude, le traitement a été effectué à température ambiante, ensuite, pour les 5 derniers mois, les colonnes ont été transférées dans une chambre froide à 5°C. L'effet du TRH a également été évalué pour les deux qualités de DM (2,5 et 5 jours pour le DMA; 0,5 et 1 jour pour le DMN).

Les résultats ont montré que l'effet simultané d'une basse température et d'une forte salinité réduit les performances du RPB surtout dans le cas du DMA (voir chapitres 3 et 4). Quant aux TRH, il a été montré que les TRH les plus élevés (1 jour pour le DMN et 5 jours pour le DMA) entraînent une meilleure efficacité d'enlèvement des métaux et des sulfates. Par contre, des problèmes hydrauliques tels que la diminution de la perméabilité du mélange réactif peuvent être à l'origine d'une réduction de l'efficacité à long terme du système de traitement.

Durant les différents essais de laboratoire, la caractérisation physico-chimique, minéralogique et microbiologique des mélanges réactifs, avant et post traitement, a permis l'évaluation de certains mécanismes probables pour l'enlèvement des métaux et des sulfates dans les différentes conditions de température et de salinité imposées pour chaque qualité de DM traité. Néanmoins, il reste encore des lacunes et des ambiguïtés concernant la compréhension de certains comportements inattendus obtenus lors du traitement. Dans le but de mieux interpréter les mécanismes impliqués dans les systèmes de traitement utilisés dans cette étude et de prédire leurs efficacités et stabilités à long terme, des simulations numériques ont été réalisées en se basant sur les données récoltées lors des essais en laboratoire.

## 5.2 Méthodologie

Cette partie de l'étude se concentrera sur la modélisation du transport réactif pour le traitement du DM dans les RPB. En effet, la modélisation de transport réactif est un outil puissant pour analyser une grande variété de problèmes impliquant l'écoulement des fluides à travers les matériaux du sol (Ridge et al., 2005). Cette approche met en évidence des zones d'incertitude au sein d'un modèle conceptuel, éclaire des processus importants qui seraient autrement négligés et fournit une évaluation quantitative des processus complexes du système dans un intervalle d'incertitude limité (Mayer et al., 2006). En outre, elle peut être utilisée pour étudier le traitement du DM à la fois au laboratoire et à l'échelle de terrain, ce qui permet d'optimiser la conception (en termes de volume, de pente, etc.) du système de traitement.

De nos jours, il existe de nombreux logiciels de modélisation de transport réactif tels que PHREEQC (Parkhurst et Appelo, 1999), MINTRAN/POLYMIN (Molson et al., 2005), MIN3P (Mayer et al., 2002), Hydrogeosphere (Therrien et Sudicky, 1996), Sulphidox (Linklater et al., 2005) et TOUGH-AMD (Lefebvre, 1994).

En général, la modélisation du transport réactif, comme son nom l'indique, se compose de deux cadres: physique et chimique qui englobent les processus de transport physiques au sein du réacteur ainsi que les réactions biochimiques. Une brève description des caractéristiques de la modélisation du traitement du DM par les réacteurs biochimiques est présentée dans ce qui suit.

### 5.2.1 Cadre chimique

Généralement, les modélisations ou les simulations sont basées sur un modèle conceptuel qui devrait inclure les réactions biochimiques pertinentes susceptibles d'avoir lieu au sein des RPB (Amos et al., 2004):

- Réaction de réduction microbienne du sulfate,
- Réactions de dissolution/précipitation minérale,
- Réactions de complexation/hydrolyse.

### Réduction microbienne du sulfate

En général, le taux de réduction des sulfates (Éq. 5.1) dépend de la vitesse de décomposition du carbone organique et des concentrations en sulfate (Tarutis et Unz, 1994; Westrich et Berner, 1984). Ce paramètre cinétique peut être calculé selon l'équation 5.1 (Amos et al., 2004):

$$R_{SO_4} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{org}} k_i G_i \left[ \frac{[SO_4]}{K_s + [SO_4]} \right] \quad (5.1)$$

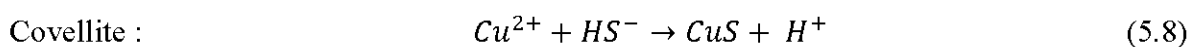
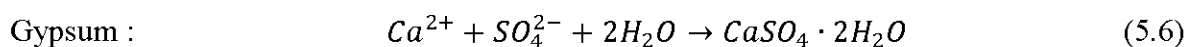
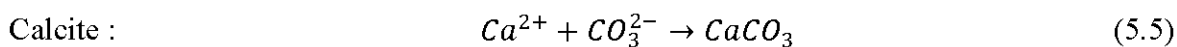
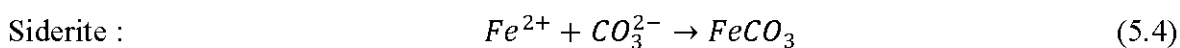
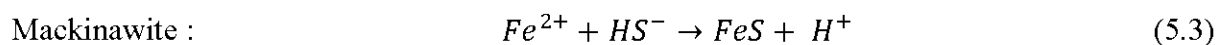
avec  $K_s$ ,  $k_i$ ,  $G_i$  et  $N_{org}$  représentant respectivement la constante de demi-saturation, la constante de vitesse pour la désintégration de la fraction  $i$  de la matière organique, la concentration de la fraction  $i$  et le nombre des fractions de carbone organique avec des réactivités différentes.

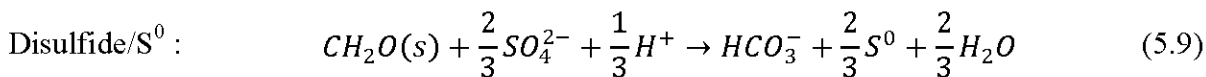
### Réactions de dissolution/précipitation minérale

Les réactions de dissolution et de précipitation minérale peuvent être simulées sous la forme de réactions réversibles contrôlées cinétiquement en utilisant une expression de vitesse simple de la forme suivante (Steeffel et MacQuarrie, 1996; Steeffel et Van Cappellen, 1990):

$$R = -K_{eff} \left( 1 - \frac{PAI}{K} \right) \quad (5.2)$$

où  $K_{eff}$  est la constante de vitesse effective pour la dissolution de la phase minérale, PAI est le produit d'activité ionique et  $K$  est la constante d'équilibre. Les valeurs des constantes d'équilibre sont habituellement prises à partir de bases de données telles que WATEQ4F (Ball et Nordstrom, 1991) et MINTEQA2 (Allison et al., 1991). Les réactions les plus probables de dissolution/précipitation minérale dans les RPB sont (Amos et al., 2004; Mayer, 2006):





### Réactions de complexation aqueuse/hydrolyse

Les réactions de complexation aqueuse et d'hydrolyse peuvent être fortement dépendantes des conditions chimiques, en particulier du pH, de la concentration de ligands complexants (tels que les ions carbonates), du Eh, de la température et de la force ionique (Clark et al., 1995 ; Waite et al., 1994).

En utilisant une base de données thermodynamiques telles que WATEQ4F (Ball et Nordstrom, 1991) et MINTEQA2 (Allison et al., 1991), les espèces aqueuses peuvent être identifiées puis incluses dans le modèle pour déterminer avec précision leurs solubilités.

### 5.2.2 Cadre physique

Le cadre physique implique la modélisation du flux d'eau à travers les matériaux poreux contenus dans les RPB. Cette modélisation requiert la connaissance des propriétés hydrauliques des matériaux et des lois qui régissent le mouvement de l'eau. Cette partie de l'étude se concentrera uniquement sur les paramètres physiques de la modélisation. L'écoulement de l'eau à travers les matériaux poreux a été décrit dans le chapitre 2 (section 2.4). Cependant, pour les lecteurs intéressés par les lois de mouvement de l'eau, ils peuvent consulter Hillel (1998).

Généralement, les simulations sont basées sur un modèle conceptuel qui devrait inclure plusieurs données, telles que:

#### • Paramètres physiques

- La dimensionnalité spatiale: approche unidimensionnelle (1D) ou bidimensionnelle (2D) ou tridimensionnelle (3D)
- Caractéristiques d'écoulements: débit, régime stationnaire ou transitoire, saturé ou non-saturé
- La conception du bioréacteur (diamètre, épaisseur, hauteur, système d'inclinaison, etc.)

#### • Propriétés des matériaux

- Porosité
- Conductivité hydraulique

### 5.2.3 Exemples de modélisation et choix de MIN3P

Le modèle MIN3P, développé par Mayer (1999), a été utilisé dans cette étude pour simuler l'écoulement et le traitement du DM durant les essais en colonne.

Plusieurs études ont utilisé ce modèle afin de simuler le traitement du DM synthétique ou réel suivant différentes dimensions du système à travers des barrières perméables réactives (BPR).

Comme exemple, MIN3P a été utilisé par Amos et al. (2004) pour évaluer le traitement d'un DMA synthétique dans des colonnes unidimensionnelles (1D) en utilisant une expression de type Monod pour la réduction des sulfates. Afin de décrire les réactions géochimiques avec précision, ainsi que de déterminer la solubilité des minéraux, plusieurs composantes et espèces aqueuses ont été incluses dans le modèle. La calibration du modèle a été réalisée suivant les résultats des expériences qui ont été effectuées pendant 14 mois environ. Les résultats obtenus de la modélisation ont montré que le taux d'enlèvement des sulfates ainsi que la réactivité de la matière organique ont diminué de manière non significative en raison de la courte durée des essais ainsi que la forte charge en carbone organique.

MIN3P a également été utilisé pour la simulation du traitement d'un DMA réel pour une période de 23 mois à l'échelle de terrain. Ce DMA est issu d'une mine de nickel à Sudbury, Ontario, Canada. L'utilisation de MIN3P a permis d'inclure l'étude de l'effet des basses températures (Mayer et al., 2006). Dans cette étude, le modèle a été appliqué dans un plan vertical bidimensionnel (2D), afin d'évaluer la longévité du BPR tout en tenant compte de l'influence de l'hétérogénéité spatiale et des fluctuations saisonnières du DM à traiter. Les résultats ont montré que contrairement à la partie supérieure et inférieure de la barrière, l'efficacité d'enlèvement des sulfates était plus importante dans la partie centrale et qu'elle dépendait de la saison (elle augmentait avec la température). Ces résultats ont été en accord avec ceux obtenus sur le terrain pour les différentes concentrations en métaux, mais avec un taux d'enlèvement des sulfates inférieur d'un facteur de 1,5 fois celui mesuré sur le terrain.

Récemment, des modifications ont été apportées à MIN3P pour lui permettre de mieux calculer, via les équations de Pitzer, les activités des différentes espèces présentes dans l'eau à forte salinité (Bea et al., 2016; Su et al., 2017). Malgré que ces équations n'aient pas été utilisées dans des modèles de traitement du DM, MIN3P présente une approche prometteuse, souple et

polyvalente pour aider à évaluer l'efficacité à long terme des bioréacteurs, dans des conditions de climat nordique (salinité élevée et basse température).

### **5.3 Développement du modèle conceptuel**

MIN3P a été utilisé pour mieux comprendre les résultats obtenus suite aux essais en colonnes décrits dans le chapitre 4 pour le traitement du DMA et DMN. En effet, pour chaque qualité du DM à traiter, un modèle conceptuel a été défini en fonction des mécanismes de traitement impliqués. Dans ce qui suit, les domaines physiques et chimiques qui ont été considérés seront développés.

#### **5.3.1 Domaine physique**

Les simulations ont été réalisées pour un écoulement homogène du DM et un transport vertical ascendant des composés dissous. Les modèles conceptuels considèrent une colonne cylindrique à parois imperméables comme un système unidimensionnel vertical, avec la même superficie que celle des colonnes expérimentales (Figure 4.1). La colonne est fermée aux deux extrémités à l'aide d'un couvercle perforé permettant d'assurer l'entrée et la sortie du DM. Trois couches de matériaux, de la base au sommet, ont été définies comprenant 5 cm de sable, 65 cm de mélange réactif et 5 cm de sable.

#### **5.3.2 Domaine chimique**

La caractérisation post-traitement des mélanges réactifs utilisés lors des essais en colonnes a montré que les mécanismes de traitement des métaux et des sulfates diffèrent selon la qualité du DM à traiter ainsi que les conditions opératoires imposées (Ben Ali et al., 2019c). Pour cette raison, les domaines chimiques définis dans le modèle conceptuel ont été établis en fonction de la qualité du DM à traiter.

##### *Cas du DMN*

Les mécanismes d'enlèvement des métaux qui ont été considérés pour le modèle simulant la colonne de traitement du DMN sont :

- La précipitation sous forme d'oxy-hydroxydes et de carbonates;
- La sorption des métaux sur la matière organique.

### *Cas du DMA*

La réduction des sulfates en sulfures et la formation des sulfures métalliques font partie des mécanismes les plus importants pour le traitement du DMA. Pour cela, les mécanismes suivants ont été considérés lors du traitement :

- Réduction microbologique des sulfates en sulfures;
- La précipitation des métaux sous forme d'oxy-hydroxydes, de carbonates et de sulfures;
- La sorption des métaux sur les oxy-hydroxydes de fer.

Les réactions chimiques les plus probables pour les dissolutions/précipitations des minéraux, déjà présents dans les RPB ou néoformés, utilisées dans le modèle conceptuel sont décrites dans la section 5.4.

## **5.4 Développement du modèle numérique**

### *Domaine de solution*

Les simulations ont été développées pour des colonnes avec un domaine de modèle 1D vertical pour simuler les résultats obtenus au laboratoire. Chaque colonne a été remplie avec 5 cm de sable en bas, suivi de 65 cm du mélange réactif et encore 5 cm du sable en haut (Figure 5.1). Par conséquent, trois zones ont été considérées dans la simulation : deux zones inertes (0-5 cm et 65-70 cm) contenant du sable et une zone réactive (5-65 cm) contenant le mélange réactif. Les colonnes étaient discrétisées pour toute la hauteur (70 cm) uniformément avec des éléments à volume fini d'une hauteur de 0,25 cm, ce qui donne un total de 280 éléments. Cette discrétisation a été effectuée après la détermination du nombre de Peclet ainsi que l'estimation de la dispersivité selon la formule empirique proposé par Bear et Cheng (2010).

### *Paramètres physiques*

Les propriétés physiques utilisées dans le modèle sont présentées dans le tableau 5.1 et ont été considérées homogènes tout au long de chaque zone définie préalablement. La dispersivité longitudinale pour chaque matériau a été fixée à 0,8 mm selon l'échelle du système (Gelhar et al., 1992). Le coefficient de diffusion de l'O<sub>2</sub> dans l'eau a été fixé à 10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>/s. Puisque l'écoulement était unidimensionnel, la dispersivité transversale a été négligée dans cette étude.

Table 5.1 Paramètres physiques des essais en colonnes

Paramètres physiques	Colonne DMN	Colonne DMA
Flux (m/s)	$5,3 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-7}$
	Zones du sable	
Porosité	0,55	0,55
Conductivité hydraulique (m/s)	$3 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-5}$
	Zone mélange réactif	
Porosité	0,35	0,35
Conductivité hydraulique (m/s)	$2 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-5}$

Chaque simulation a été effectuée pour une durée de temps de 240 jours (durée du suivi au laboratoire) puis 730 jours. Le pas de temps a été d'une durée maximale de 0,5 jour et d'une durée minimale de  $10^{-10}$  jour. La température utilisée dans le modèle a été fixée à 22°C pour les 3 premiers mois de la simulation puis à 5°C pour le reste de la période afin de se rapprocher des conditions réelles utilisées au laboratoire. Pour les simulations à long terme (730 jours), les températures imposées pour chaque année étaient 22°C pour les 3 premiers mois suivis de 5°C pour les 9 mois restants.

#### *Conditions initiales et frontières pour le système d'écoulement*

Les conditions initiales pour le système d'écoulement supposent une colonne saturée sur toute sa longueur (Figure 5.1). Le débit à l'entrée de la colonne (par le bas) a été considéré comme constant de second type (Condition de Neumann) avec un flux de  $5,3 \times 10^{-6}$  et  $5 \times 10^{-7}$  m/s pour la colonne DMN et DMA, respectivement. La charge hydraulique en haut de la colonne a été fixée à -0,7 m avec une condition de premier ordre (condition de Dirichlet) afin de garder la colonne saturée en tout temps et ainsi d'assurer un flux constant à la sortie égale à celui à l'entrée.



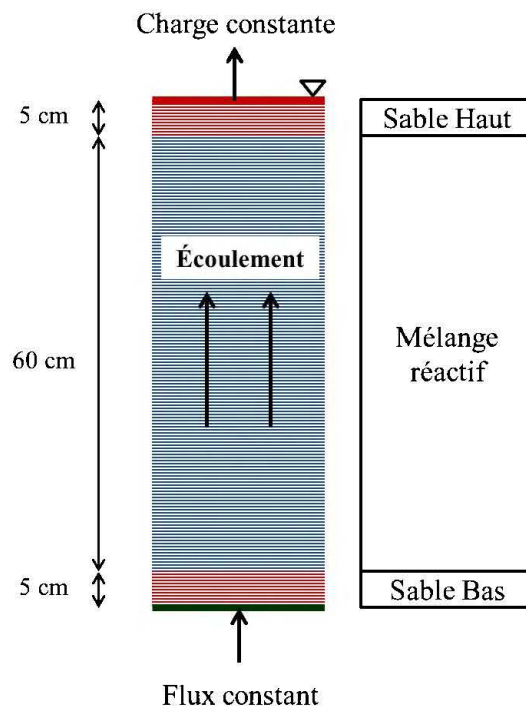


Figure 5.1 Domaine physique des 3 zones utilisées et des conditions frontières pour l'écoulement imposées pour la modélisation des essais en colonnes

#### *Paramètres chimiques*

Les qualités de DM synthétique à traiter (Table 5.2) ont été utilisées comme données d'entrée pour MIN3P afin de simuler les résultats des essais en colonnes. Lors de la simulation du traitement du DMN, les colonnes ont été considérées initialement saturées avec la même qualité du DMN à l'entrée (à l'exception des ions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ ). Par contre, pour la simulation du traitement du DMA, la colonne a été considérée saturée avec la qualité du DM analysé après la semaine de latence comme décrit dans le chapitre 4. Des concentrations en  $\text{Cl}^-$  ont été intégrées dans la composition du DM puisque les chlorures ont été considérés comme des éléments inertes et peuvent servir comme traceur pour la vérification des TRH utilisés (Genty et al., 2018).

Tableau 5.2 Les qualités de DM à traiter utilisées comme conditions initiales et limites pour le système géochimique dans les modélisations avec MIN3P (toutes les concentrations sont exprimées en mol/L, sauf pour le pH et Eh)

Paramètres	Conditions initiales		Conditions limites	
	DMN	DMA	DMN	DMA
pH	6,6	3	6,6	3
Eh (mV)	529	395	529	562
Fe <sup>2+</sup>	1,8 x 10 <sup>-4</sup>	9,18 x 10 <sup>-5</sup>	1,8 x 10 <sup>-4</sup>	5,45 x 10 <sup>-4</sup>
Fe <sup>3+</sup>	5,3 x 10 <sup>-10</sup>	5,3 x 10 <sup>-10</sup>	5,3 x 10 <sup>-10</sup>	5,3 x 10 <sup>-10</sup>
Ni <sup>2+</sup>	6,7 x 10 <sup>-4</sup>	6,22 x 10 <sup>-6</sup>	6,7 x 10 <sup>-4</sup>	8,3 x 10 <sup>-4</sup>
Cu <sup>2+</sup>	1,5 x 10 <sup>-5</sup>	4,79 x 10 <sup>-10</sup>	1,5 x 10 <sup>-5</sup>	4,79 x 10 <sup>-5</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5,2 x 10 <sup>-3</sup>	33,33 x 10 <sup>-3</sup>	5,2 x 10 <sup>-3</sup>	18,75 x 10 <sup>-3</sup>
HS <sup>-</sup>	2,59 x 10 <sup>-10</sup>	2,59 x 10 <sup>-10</sup>	2,59 x 10 <sup>-10</sup>	2,59 x 10 <sup>-10</sup>
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1 x 10 <sup>-3</sup>	1 x 10 <sup>-2</sup>	1 x 10 <sup>-10</sup>	1 x 10 <sup>-10</sup>
Ca <sup>2+</sup>	6,23 x 10 <sup>-4</sup>	7 x 10 <sup>-3</sup>	6,23 x 10 <sup>-4</sup>	5,25 x 10 <sup>-3</sup>
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	9,33 x 10 <sup>-10</sup>	9,33 x 10 <sup>-10</sup>	9,33 x 10 <sup>-10</sup>	9,33 x 10 <sup>-10</sup>
Na <sup>+</sup>	6,9 x 10 <sup>-3</sup>	45,85 x 10 <sup>-3</sup>	6,9 x 10 <sup>-3</sup>	28,26 x 10 <sup>-3</sup>
Mg <sup>2+</sup>	0,7 x 10 <sup>-10</sup>	1,23 x 10 <sup>-3</sup>	0,7 x 10 <sup>-10</sup>	7,03 x 10 <sup>-4</sup>
CH <sub>2</sub> O	1 x 10 <sup>-4</sup>	1 x 10 <sup>-2</sup>	1 x 10 <sup>-10</sup>	1 x 10 <sup>-10</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1 x 10 <sup>-4</sup>	1 x 10 <sup>-3</sup>	1 x 10 <sup>-10</sup>	1 x 10 <sup>-3</sup>
Cl <sup>-</sup>	1,54 x 10 <sup>-10</sup>	1,54 x 10 <sup>-10</sup>	1,54 x 10 <sup>-3</sup>	1,54 x 10 <sup>-3</sup>

Les qualités de DM ont été utilisées comme source constante pour l'alimentation des colonnes du bas vers le haut. Par conséquent, un flux de troisième type (type de Cauchy pour la condition limite) a été considéré comme la limite inférieure de la colonne. Puisque les ions dissous dans la zone réactive (après réactions chimiques) ont été transportés vers la zone supérieure du sable et collectés en haut de la colonne, la limite de sortie a été considérée avec un gradient nul de deuxième type (type de Neumann) pour la condition limite.

*- Les éléments aqueux et les minéraux*

Toutes les simulations ont inclus 17 composants chimiques en solution, 27 espèces chimiques secondaires et 5 minéraux (tableau 5.3). Les fractions volumiques des minéraux utilisées ont été 5.5 % chaux et 90 % quartz pour la colonne de DMN et 30% quartz, 20% CH<sub>2</sub>O et 1 % calcite pour la colonne de DMA. Les autres minéraux; gypsum, siderite, millerite et mackinawite ont été considéré absents initialement dans les deux colonnes (leurs fractions volumiques = 10<sup>-10</sup>).

Table 5.3 Minéraux, composés et espèces chimiques utilisés dans les simulations avec MIN3P.

<b>Composés chimiques</b>	<b>Espèces chimiques secondaires</b>	<b>Minéraux primaires</b>
H <sup>+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , HS <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , Ca <sup>2+</sup> , H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> , Na <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , O <sub>2</sub> (aq), H <sub>2</sub> O, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CH <sub>2</sub> O, Cl <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , FeOH <sup>+</sup> , FeOH <sub>3</sub> <sup>-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , FeOH <sup>2+</sup> , FeSO <sub>4</sub> <sup>+</sup> , CuO <sub>2</sub> <sup>2-</sup> , CuOH <sup>+</sup> , Cu(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cu(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , NiOH <sup>+</sup> , Ni(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Ni(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> , Ni(OH) <sub>2</sub> aq, CaCO <sub>3</sub> aq, H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> aq, FeOH <sub>2</sub> aq, Cu(OH) <sub>2</sub> aq, CaSO <sub>4</sub> aq, NiSO <sub>4</sub> aq, Fe(OH) <sub>3</sub> aq	Quartz, Gypsum, Calcite, Chaux, Siderite, Millerite, Mackinawite, CH <sub>2</sub> O

Les taux de réaction des différents minéraux résumés au tableau 5.4 ont été choisis sur la base des travaux d'Amos et al. (2004) et Mayer et al. (2002). Le tableau 5.4 résume les réactions stœchiométriques ainsi que les constantes d'équilibres des différents minéraux utilisés dans les simulations.

Table 5.4 Stœchiométries des réactions de réduction des sulfates et des réactions de précipitation/dissolution des minéraux utilisés dans les simulations

	Réactions	$k_{\text{eff}}$ (mol/L/j)
Mackinawite	$Fe^{2+} + HS^{-} \rightarrow FeS + H^{+}$	$6.9 \times 10^{-9}$
Siderite	$Fe^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow FeCO_3$	$4.0 \times 10^{-8}$
Calcite	$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3$	$4.0 \times 10^{-8}$
Gypse	$Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$4.0 \times 10^{-9}$
Millerite	$Ni^{2+} + HS^{-} \rightarrow NiS + H^{+}$	$1.2 \times 10^{-12}$
Réduction du sulfate	$2CH_2O + SO_4^{2-} \rightarrow 2HCO_3^{-} + H_2S$	$6.9 \times 10^{-9}$

Dans le cas de la colonne de traitement du DMN, les processus d'échange cationique ont été simulés en représentant la matière organique sous forme d'un ligand « X- » initialement occupé par du  $Na^{+}$  et échangeable avec  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  et  $Fe^{2+}$ . Les valeurs mesurées au laboratoire de la capacité d'échange cationique (228,26 meq/100 g) ainsi que la densité spécifique (0,0975 g/cm<sup>3</sup>) du mélange réactif ont été utilisées dans le modèle numérique.

Pour la colonne du traitement du DMA, un processus de sorption du  $Ni^{2+}$  et du  $Cu^{2+}$  sur une surface complexe d'oxy-hydroxydes de fer a été considéré (Demers et al., 2013). La surface spécifique des sites (m<sup>2</sup>/g), sa masse (g) ainsi que la densité des sites (site/nm<sup>2</sup>) ont été fixées à 40 m<sup>2</sup>/g, 80 g et 6,022 site/nm<sup>2</sup>, respectivement. Ces valeurs ont été choisies et calibrées en se basant sur les travaux de Demers et al. (2013) et selon les concentrations réelles des deux métaux ( $Ni^{2+}$  et  $Cu^{2+}$ ) mesurées à la sortie de la colonne.

## 5.5 Stratégie de la calibration des modèles

Les figures 5.2 et 5.3 résument les principaux mécanismes qui ont été considérés pour le traitement du DMN et DMA ainsi que les paramètres qui ont été ajustés afin de calibrer les modèles. En effet, pour le DMN (Figure 5.2), comme les mécanismes d'enlèvement des métaux

étaient principalement la précipitation (sous forme d'oxy-hydroxydes et de carbonates) et la sorption (sur la matière organique), seules la constante de dissolution de la calcite ainsi que les constantes des réactions d'échange cationique du Ni, du Cu et du Fe ont été ajustées.

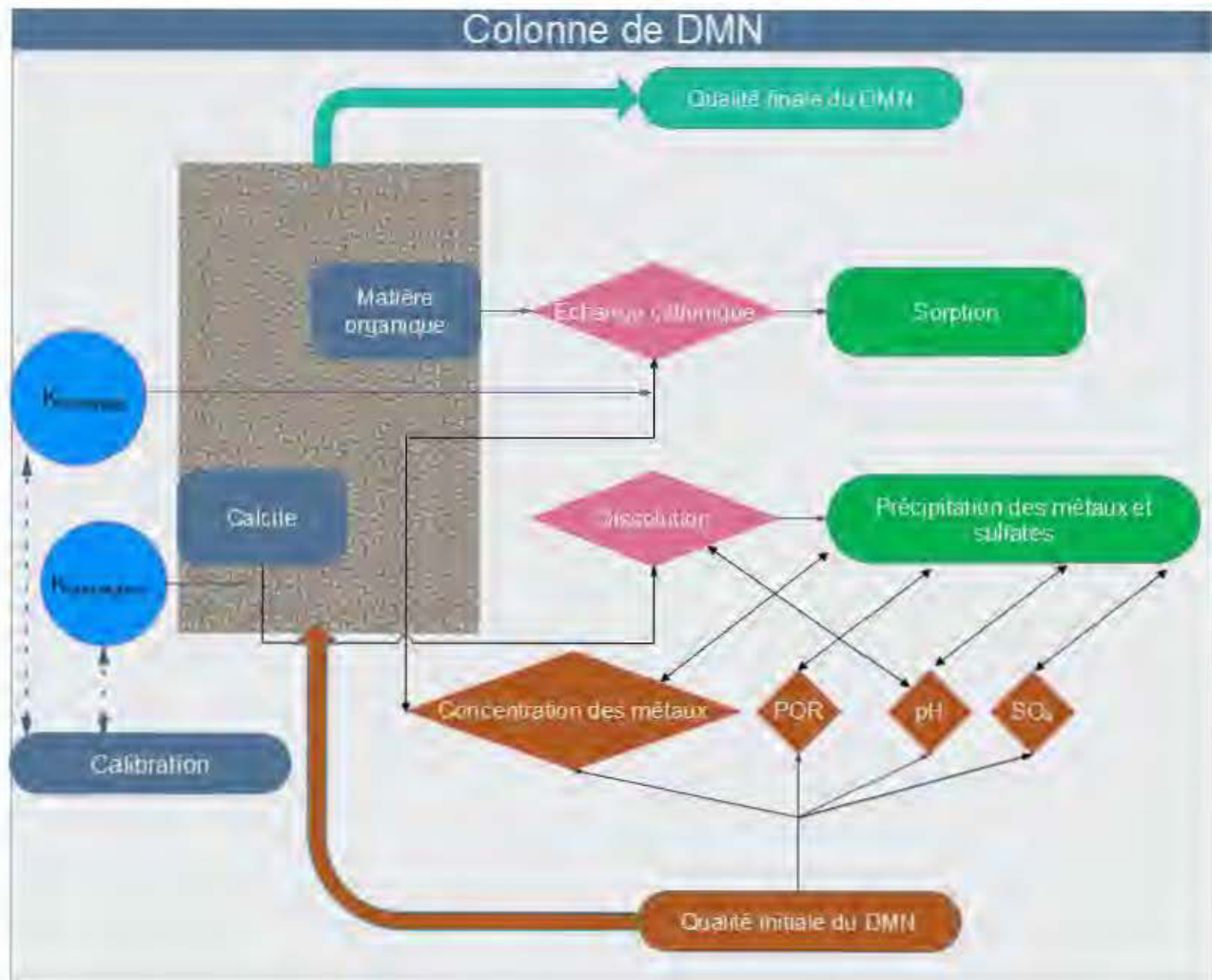


Figure 5.2 Les principaux mécanismes et paramètres utilisés pour la simulation et la calibration des modèles pour le traitement du DMN en colonne.

Malgré que le DMN possède un pH initial neutre conforme à la norme de rejet, il est nécessaire de signaler que la précipitation des métaux est accompagnée par une diminution du pH. Cela justifie la nécessité de l'utilisation des agents neutralisants lors du traitement du DMN. En plus du pH, la précipitation des métaux dépend du potentiel d'oxydo-réduction (POR) ainsi que de leurs concentrations qui est influencée par le mécanisme de sorption.

La calibration de ce modèle a été effectuée par l'ajustement de la constante de dissolution de la calcite ainsi que de la constante d'échange cationique du Ni sur la matière organique. Les plages de valeurs utilisées pour la calibration ainsi que la sensibilité de chaque paramètre sont présentées dans le tableau 5.5.

Tableau 5.5 Les paramètres de calibration des modèles utilisés pour le traitement du DMN et du DMA

	<b>Domaine de calibration</b>	<b>Valeur calibrée</b>	<b>Sensibilité</b>
<b>Colonne de DMN</b>			
$K_{\text{(dissolution)}} \text{ (mol/L/j)}$	$2-6 \times 10^{-5}$	$5,0 \times 10^{-5}$	Élevée
$K_{\text{(échange-Ni)}} \text{ [-]}$	0,5000-1.1000	0,6021	Moyenne
<b>Colonne de DMA</b>			
$K_{\text{(dissolution)}} \text{ (mol/L/j)}$	$2,0-6,0 \times 10^{-5}$	$5,0 \times 10^{-5}$	Élevée
$K_{\text{(oxydation)}} \text{ (mol/L/j)}$	$0,01-5,50 \times 10^{-6}$	$1,46 \times 10^{-6}$	Élevée
$S_{\text{(sites)}} \text{ (m}^2\text{/g)}$	20-80	40	Moyenne

Pour le traitement du DMA (Figure 5.3), le modèle était plus complexe que celui du DMN. En effet, en plus de la précipitation des métaux sous forme d'oxy-hydroxydes et de carbonates, le modèle a intégré la sorption sur les oxydes de Fe ainsi que la précipitation sous forme de sulfures métalliques. La formation des oxy-hydroxydes et des carbonates est gouvernée par la dissolution de la calcite. Les paramètres qui influencent ces mécanismes sont le pH, le POR ainsi que les concentrations en métaux. Comme le montre la figure 5.3, ces paramètres dépendent des autres réactions et des mécanismes d'enlèvement.



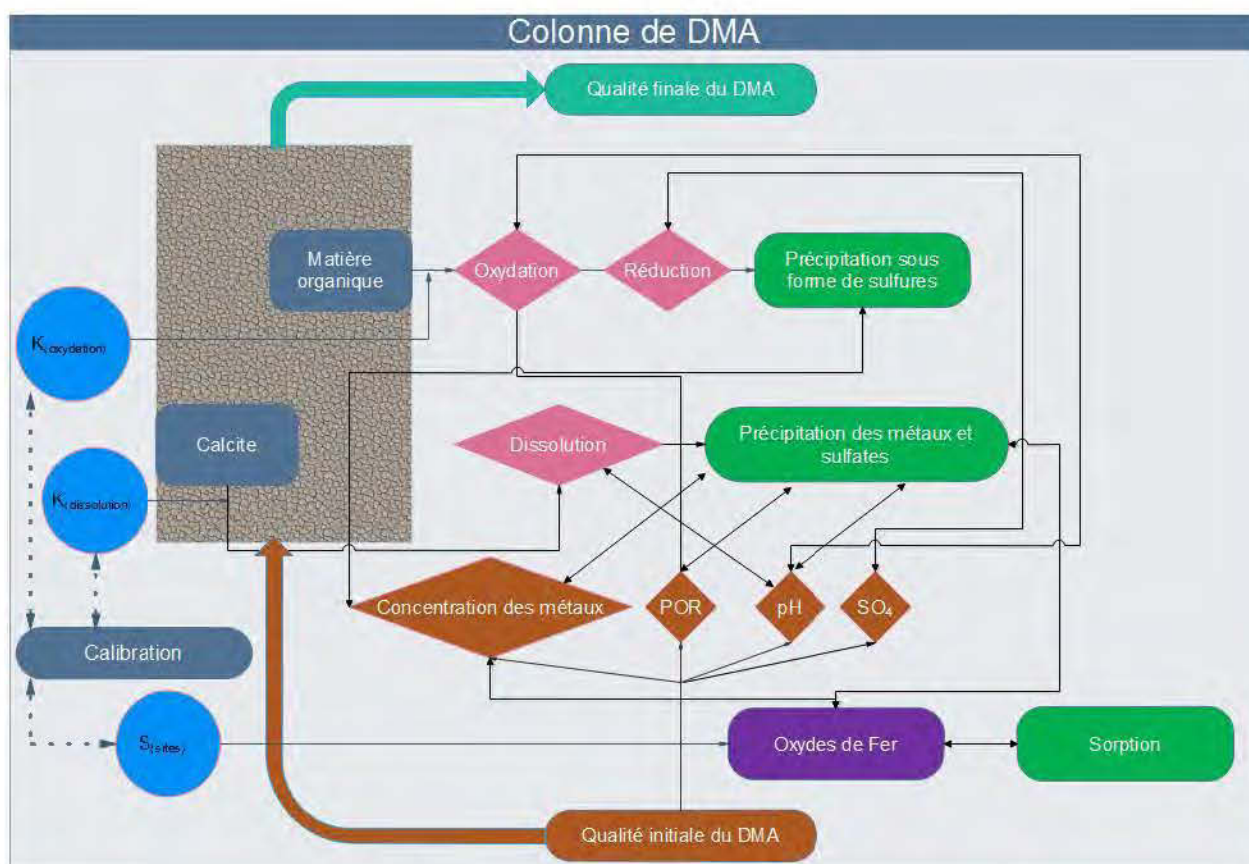


Figure 5.3 Les principaux mécanismes et paramètres utilisés pour la simulation et la calibration des modèles pour le traitement du DMA en colonne.

Pour le pH, on constate 2 réactions qui permettent de générer de l'alcalinité (dissolution de la calcite et oxydation de la matière organique) afin de neutraliser l'acidité présente initialement dans le DMA, ainsi que celle formée suite à la précipitation des métaux. Quant au POR, l'oxydation de la matière organique ainsi que la présence de certains métaux comme le fer ferreux engendre une consommation de l'oxygène dissous et par conséquent, une diminution du POR. Pour les métaux, leurs concentrations dépendent des sulfates disponibles pour la réduction en sulfures (les sulfates peuvent précipiter sous forme de gypse en présence des ions  $\text{Ca}^{2+}$ ) ainsi que de la surface des sites de sorption des oxydes de Fe.

La calibration de ce modèle a été plus délicate vu les interactions entre les différents mécanismes. Les paramètres qui ont été ajustés sont la constante de dissolution de la calcite, la constante d'oxydation de la matière organique ainsi que la surface spécifique des oxydes de Fe (considérés comme surface de sorption pour le Ni et le Cu) (Tableau 5.5).

## 5.6 Résultats et discussion

### 5.6.1 Le système d'écoulement

Les résultats des simulations montrent que les colonnes de traitement du DMA et du DMN ont été maintenues à un degré de saturation ( $S_r$ ) de 100% durant la totalité de la période de simulation (0-240 jours) (Figure 5.4 a et b). Il est à noter que les bilans de masse pour chaque contaminant ainsi que les volumes d'eau à l'entrée et ceux récupérés à la sortie de la colonne sont bien conservés (avec une erreur < 1%).

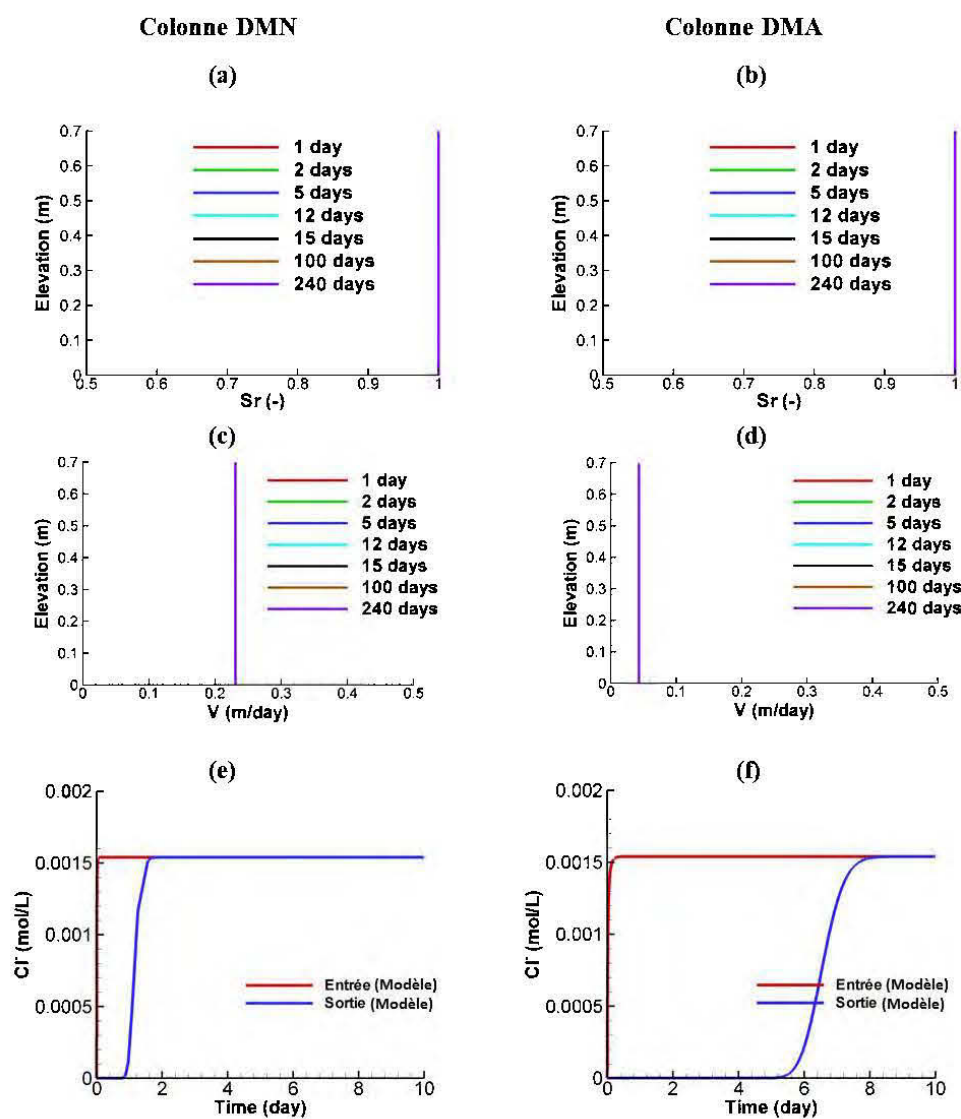


Figure 5.4 Le degré de saturation ( $S_r$ ), la vitesse de Darcy ( $V$ ) et les concentrations en chlorures ( $Cl^-$ ) simulées pour les colonnes du traitement du DMN et du DMA.



Les vitesses de Darcy obtenues au cours du traitement ont montré une valeur stable tout au long de la colonne de 0,042 m/jour pour le DMA et de 0,23 m/jour pour le DMN (Figure 5.4 c et d). Ceci est en accord avec les flux imposés initialement dans les modèles. Les ions chlorures qui ont été utilisés comme traceur montrent que les TRH des essais en colonne ont été de 1 jour et de 5 jours pour le traitement du DMN et du DMA, respectivement (Figure 5.4 e et f). Ces résultats sont en concordance avec les valeurs des TRH imposées lors des essais au laboratoire.

## 5.6.2 Le système géochimique

### 5.6.2.1 Cas du traitement du DMN

Les résultats simulés de pH à la sortie de la colonne montrent que les valeurs obtenues ont été légèrement supérieures à celles mesurées lors des essais au laboratoire durant les 90 premiers jours (température ambiante) (moyennes des pH simulés = 8,4 vs moyenne des pH mesurés 7,8). Ceci a été accompagné par une légère augmentation de l'alcalinité (de 0 à 23 mg/L  $\text{CaCO}_3$ ) qui était 5 à 10 fois moins importante aux valeurs mesurées au laboratoire (Figure 5.5 a et c). Cette différence peut être attribuée aux pourcentages des agents neutralisants utilisés lors de la modélisation et qui peuvent être différents dans les cendres utilisées au laboratoire. En effet, en se basant sur les données de la littérature, les agents neutralisants qui ont été utilisés dans la simulation sont la chaux et la calcite avec les proportions respectives suivantes : 5,5% et 1%. De plus, le fait de considérer que le taux de dissolution de ces matériaux est constant et homogène dans le modèle, peut aussi justifier cette différence. La diminution de la température de 22 à 5°C, pour la période 90 - 270 jours, a entraîné une diminution de pH simulé de 8,4 à 6,8, ainsi qu'une augmentation de l'alcalinité de 23 à 200 mg/L  $\text{CaCO}_3$  (Figure 5.5 a et c). Ceci peut être expliqué par l'augmentation du taux de la dissolution des carbonates (calcite) à faible température. Les valeurs d'Eh mesurées à l'entrée et à la sortie de la colonne montrent qu'il s'agit bien d'un milieu oxydant étant donné que le TRH utilisé est faible (1 jour). Ceci est en accord avec les valeurs d'Eh simulés (Figure 5.5 b).

Les résultats obtenus pour la simulation à long terme ont montré une diminution brusque du pH et de l'alcalinité à 270 jours puis ils augmentent progressivement jusqu'à stabilisation à 560 jours (Figure 5.5 a et c). Cette évolution peut être attribuée à l'épuisement des agents neutralisants et par conséquent, à la diminution de la capacité du système à neutraliser l'acidité générée (par

précipitation des métaux sous forme d'oxy-hydroxydes). Quant aux métaux et aux sulfates, les résultats de la simulation sont en accord avec les résultats expérimentaux (Figure 5.6). En effet, lors de la première période de traitement (0-90 jours), plus de 99% d'enlèvement a été observé avec les métaux (Figure 5.6 a, b et c).

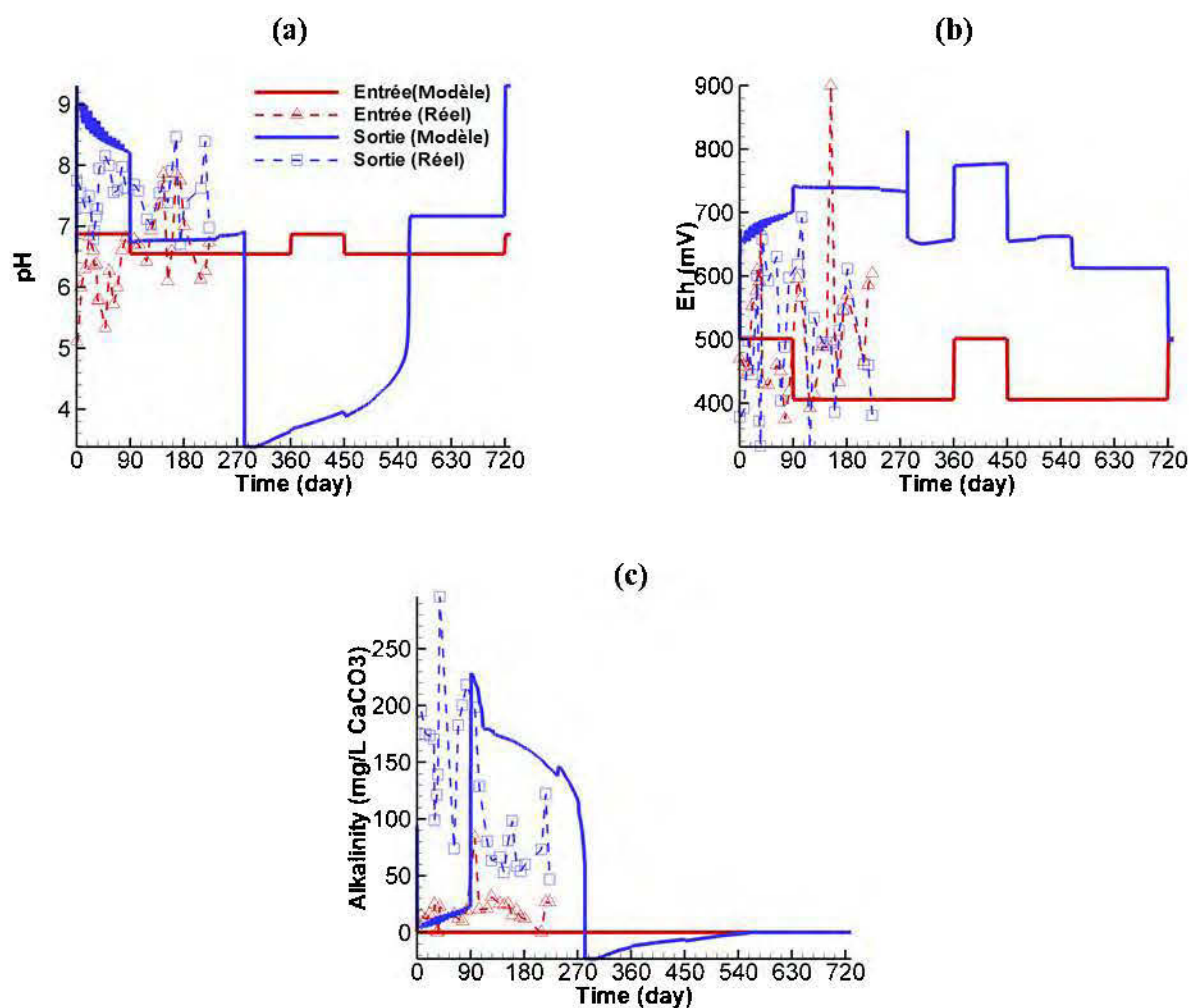


Figure 5.5 Valeurs simulées vs réelles des paramètres physicochimiques (pH, Eh et Alcalinité) à l'entrée et à la sortie de la colonne de traitement du DMN

La diminution de la température n'a pas influencé cet enlèvement à l'exception du Ni (Figure 5.6 a). En effet une légère différence entre les résultats simulés et mesurés a été observée avec ce métal. Cette différence vient de l'augmentation de sa concentration à la sortie de la colonne à partir de 130 jours au laboratoire vs 280 jours avec le modèle. Pour les sulfates, les

concentrations à l'entrée et à la sortie de la colonne ne montrent pas de variation significative, ce qui permet de déduire l'absence de l'enlèvement de sulfates par voie biologique (réduction en sulfures par les BSR) et/ou par sa précipitation sous forme de gypse (les concentrations en ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  ne favorisent pas cette précipitation) (Figure 5.6 d). Les résultats de simulation à long terme montrent que l'enlèvement du Cu et du Fe a été maintenu durant les 730 jours, grâce à leur absorption sur les sites actifs des mélanges réactifs et/ou leur précipitation (Figure 5.6 b et c).

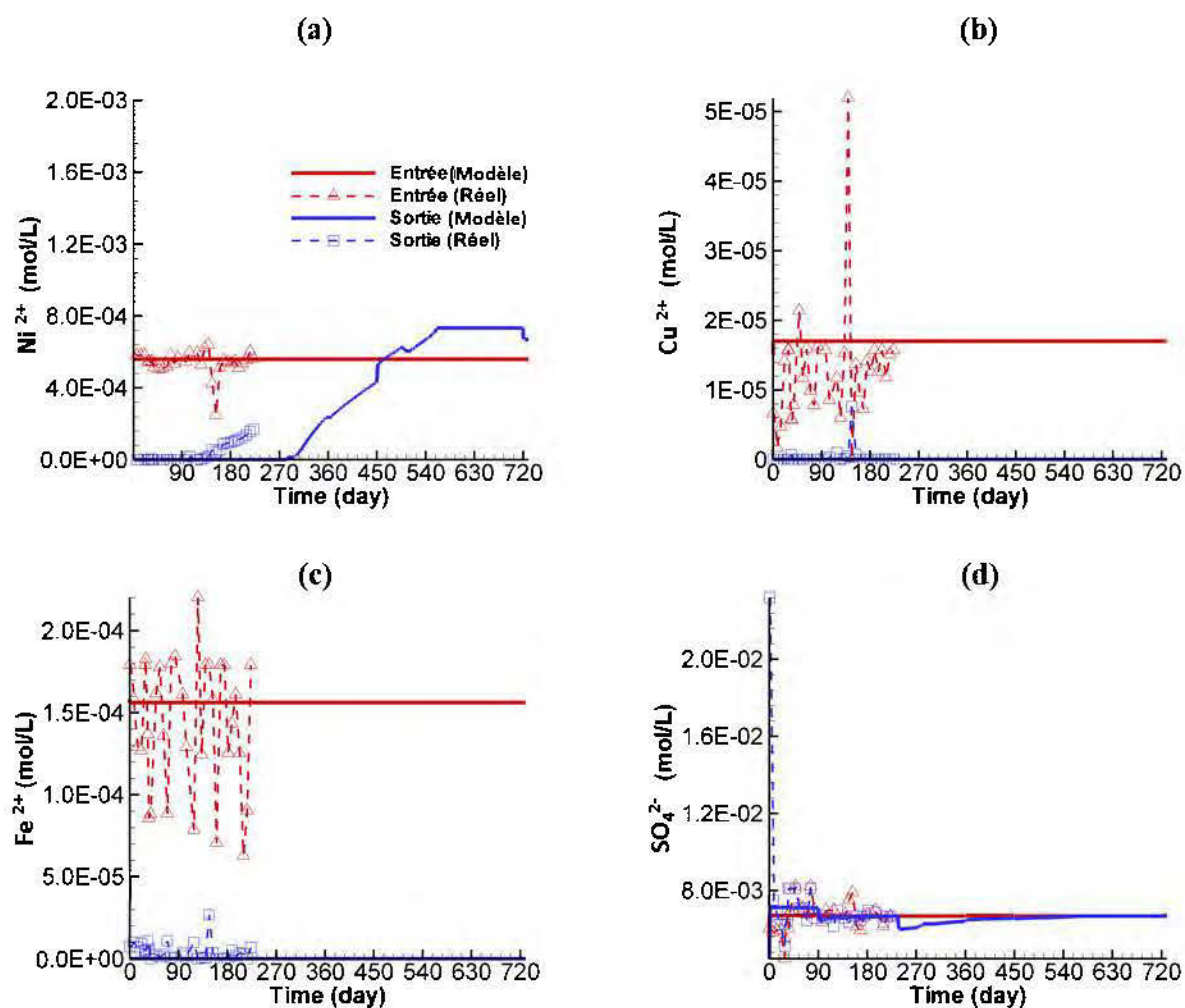


Figure 5.6 Valeurs simulées vs réelles des concentrations de  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  à l'entrée et à la sortie de la colonne de traitement du DMN

### 5.6.2.2 Cas du traitement du DMA

Lors de la modélisation du traitement du DMA dans les colonnes, les résultats ont montré une légère différence entre les valeurs simulées par le modèle et celles mesurées au laboratoire

(Figure 5.7). En effet, le pH a augmenté de 3 à 6,3 durant les 90 premiers jours (température ambiante). La diminution de la température pour la période suivante a montré une augmentation plus importante pour atteindre une valeur de 7,4 (Figure 5.7 a). Ceci peut être attribué à l'amélioration de la dissolution des carbonates (calcite) à faible température. Quant au Eh, une différence significative entre les valeurs simulées et mesurées à la sortie de la colonne a été notée seulement pour les 90 premiers jours (Figure 5.7 b).

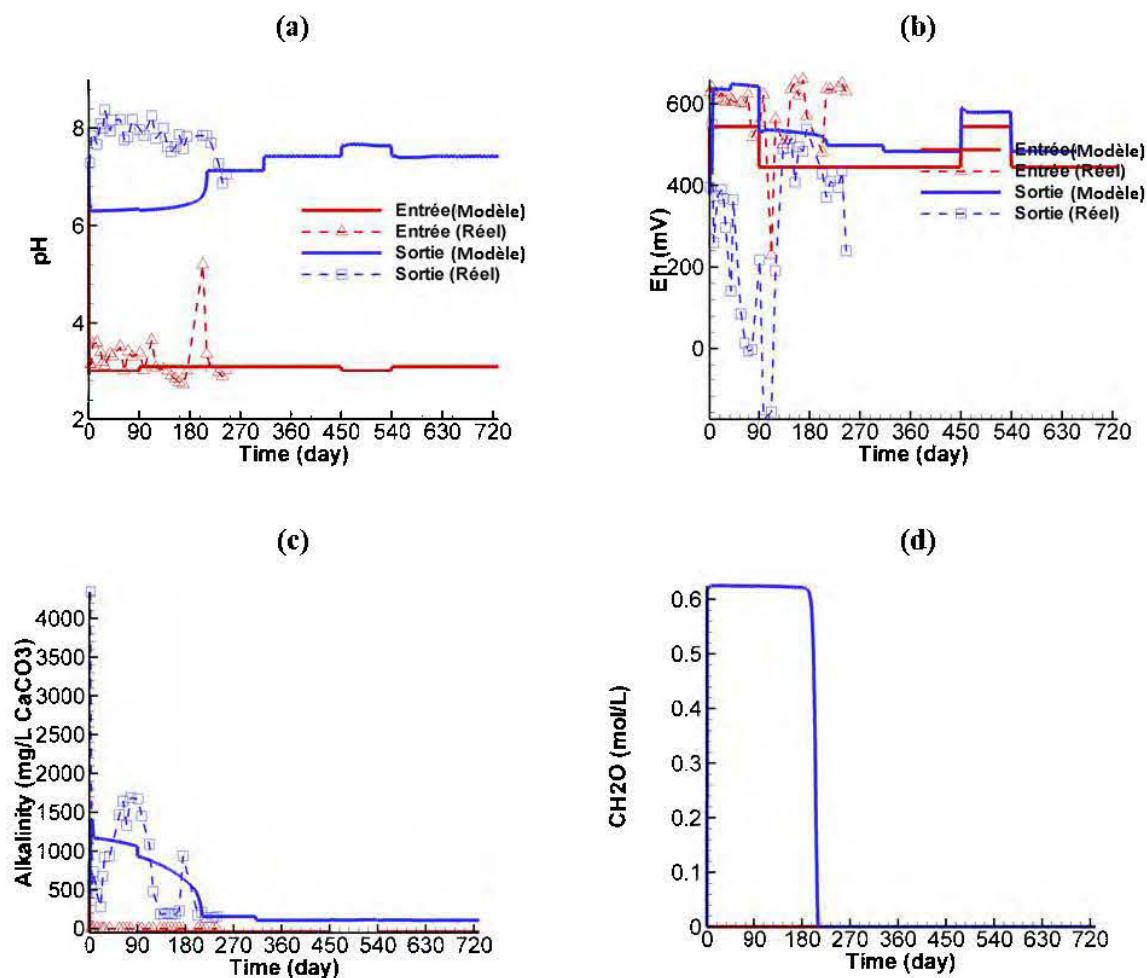


Figure 5.7 Valeurs simulées vs réelles des paramètres physicochimiques (pH, Eh, Alcalinité) et de la matière organique (valeurs simulées seulement) à l'entrée et à la sortie de la colonne de traitement du DMA

En effet, ceci peut être expliqué par l'absence de réaction de consommation d'oxygène par la matière organique dans le modèle. Ce problème n'a pas pu être résolu lors de l'ajout de telles réactions dans le modèle, car cela entraîne une complexité du système, ce qui rend sa



convergence avec le pas de temps imposé impossible. Une concordance des valeurs simulées et mesurées de l'alcalinité a été observée durant la totalité de la période de traitement (Figure 5.7 c). En effet, une diminution progressive de l'alcalinité de 1200 jusqu'à 150 mg/L  $\text{CaCO}_3$  a été notée à la sortie de la colonne à 240 jours, puis demeure constante jusqu'à la fin de la simulation (730 jours). Ceci peut être attribué à l'épuisement de la matière organique et par conséquent l'arrêt de production des carbonates (Figure 5.7 d). Pour les métaux (Fe, Cu et Ni), une forte concordance des résultats simulés et réels a été observée à la sortie de la colonne (Figure 5.8).

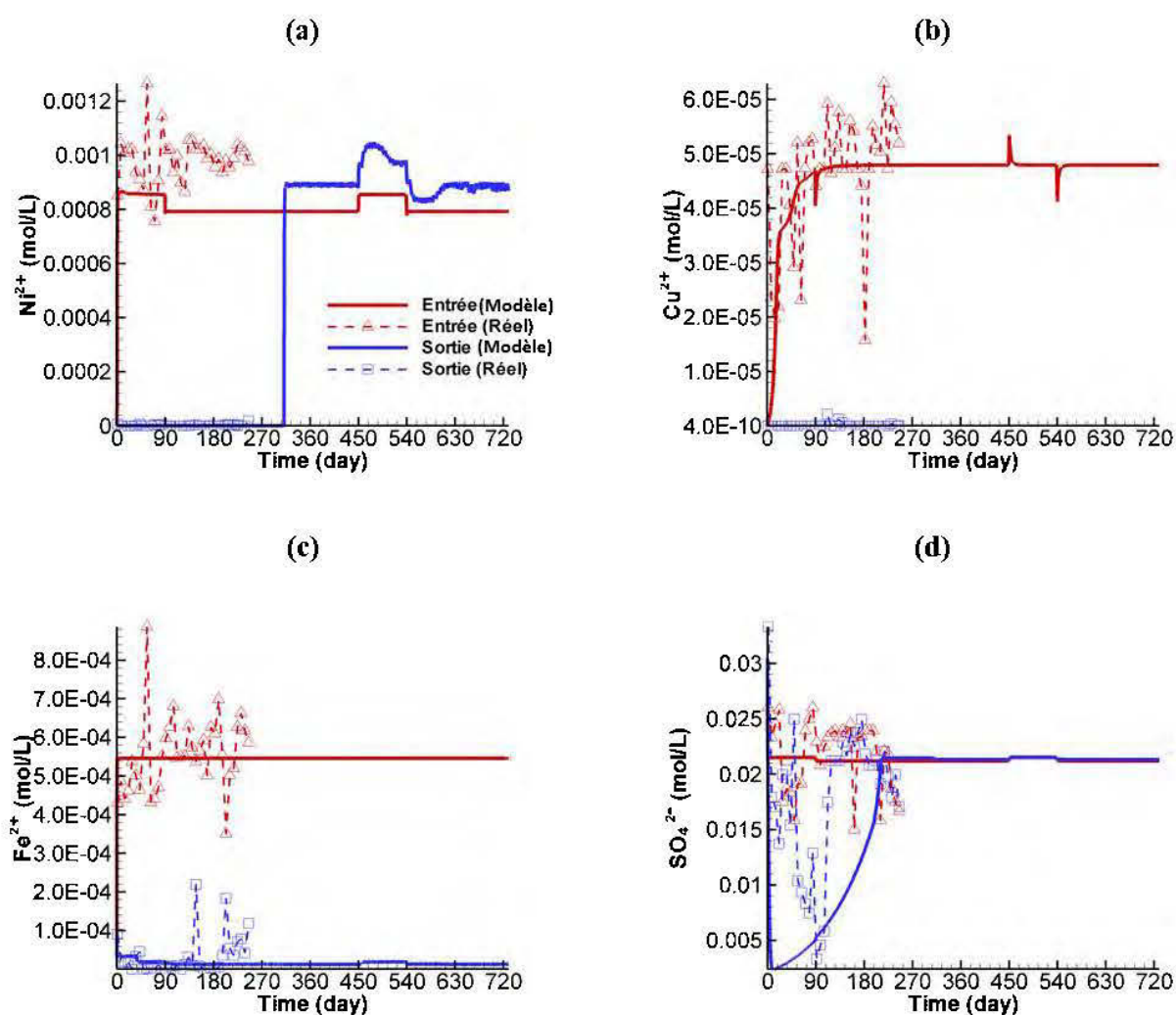


Figure 5.8 Valeurs simulées vs réelles des concentrations de  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  à l'entrée et à la sortie de la colonne de traitement du DMA

En effet, un enlèvement  $> 90\%$  des métaux a été obtenu durant toute la période de traitement (Figure 5.8 a, b et c). Néanmoins, il est à noter que le phénomène de sorption sur les oxy-

hydroxydes de fer peut être le mécanisme majeur responsable de l'enlèvement du Ni et du Cu. Ce mécanisme a été rajouté dans le modèle lorsqu' un non-enlèvement de ces métaux a été constaté lors de la considération de la précipitation seulement (Figure 5.9 a et b). Ceci a été validé avec d'autres travaux dans la littérature, qui ont pris en compte le mécanisme de sorption du Ni sur les oxy-hydroxydes de fer (Demers et al., 2013). Quant aux sulfates, leur enlèvement a été principalement lié à la réduction biologique et qui suit l'évolution de la concentration de la matière organique (Figure 5.8 d). En effet, la concentration des sulfates augmente lors de l'épuisement de la matière organique.

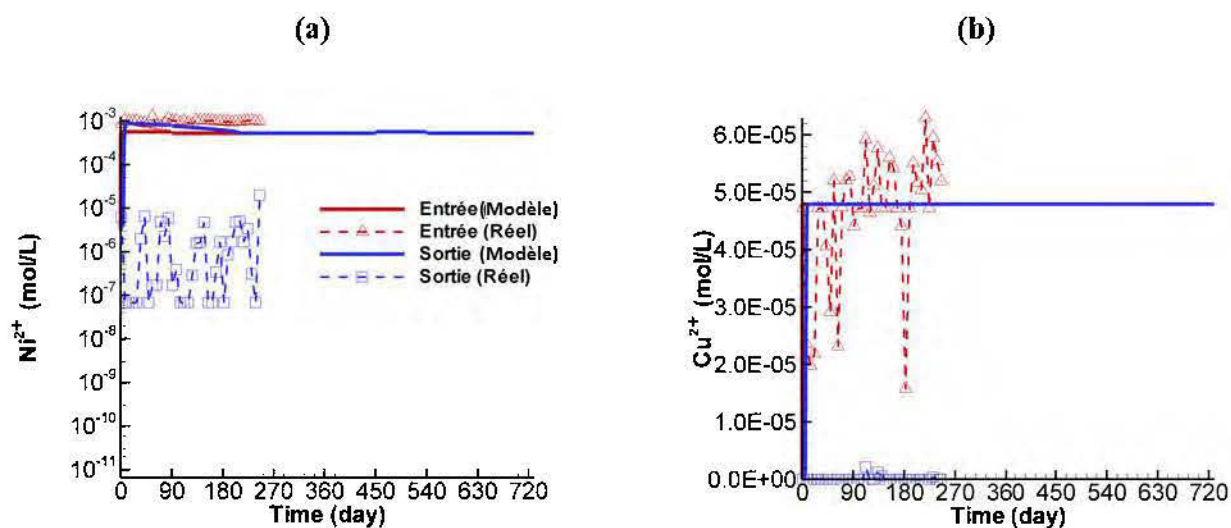


Figure 5.9 Valeurs simulées vs réelles des concentrations de  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  à l'entrée et à la sortie de la colonne de traitement du DMA (Cas de simulation sans sorption sur les Fe-oxy-hydroxydes)

## 5.7 Conclusion

Plusieurs travaux ont été effectués afin de simuler le traitement du DM et de prédire l'efficacité de certains systèmes pour le traitement des effluents miniers synthétiques ou réels via plusieurs modèles. Dans cette étude, le logiciel MIN3P a permis de prédire le comportement des RPB à long terme (730 jours) lors du traitement du DMN et DMA à travers des colonnes en mode continu, à deux températures (22 et 5°C). Les résultats simulés ont présenté une forte concordance avec les résultats expérimentaux obtenus pendant les 8 mois de traitement au laboratoire. Le modèle montre également une bonne efficacité du système maintenu à long terme, essentiellement, lors de l'enlèvement de certains métaux (Cu et Fe). Pour certains paramètres physico-chimiques, des différences plus ou moins significatives ont été observées entre les

résultats expérimentaux et simulés. Néanmoins, une meilleure définition du modèle conceptuel ainsi que sa calibration, permettra de résoudre cette problématique et permettra ainsi une meilleure prédiction. La modélisation permet également une meilleure analyse des lacunes du système pouvant survenir au cours du temps, qui peuvent être améliorés/corrigés pour une éventuelle installation des RPB efficaces sur le terrain du partenaire industriel.

## CHAPITRE 6 DISCUSSION GÉNÉRALE

Le RPB est une technologie efficace pour le traitement du DM moyennement contaminé, en climat tempéré ou semi-aride. Par contre, sa performance est peu connue en climat nordique, caractérisé par de faibles températures ( $<4^{\circ}\text{C}$ ) et, souvent, par des salinités élevées (jusqu'à 25 g/L), en plus d'une qualité très variable du DM. Cette étude a pour objectif d'évaluer l'influence simultanée de la faible température et de la forte salinité sur la performance du RPB. Bien que les travaux nous aient permis d'atteindre cet objectif, une discussion de certains aspects qui ne sont pas discutés dans les chapitres précédents est utile pour mieux comprendre les principaux paramètres influencés par les conditions nordiques. Ainsi, dans ce chapitre, les points suivants seront abordés : (1) la description du site minier à l'étude et la justification du choix de la qualité représentative du DM à traiter ainsi que les matériaux pour les RPB; (2) la comparaison des résultats obtenus pour le traitement du DMA vs DMN; (3) l'effet simultané de la faible température et la forte salinité sur l'efficacité des RPB; (4) et enfin la comparaison entre des résultats expérimentaux et simulés ainsi que la prédiction du comportement des RPB à long terme.

### 6.1 Site à l'étude et choix des qualités du DM à traiter

La mine Raglan (groupe Glencore) est située dans la région du Nunavik, QC ( $62^{\circ}\text{N}$ ) et exploite un gisement de nickel-cuivre depuis 1998 (Éthier et al., 2012). Sur le site minier, la profondeur du pergélisol est de près de 600 m et sa température minimale est de  $-6,9^{\circ}\text{C}$ . Le minerai est sulfureux, avec 15 à 20% de pyrrhotite dans les rejets de concentrateur (SNC Lavalin, 2009). Les eaux de drainage provenant des rejets miniers, que ce soit du parc à résidus ou des haldes à stérile, ont parfois un pH et des concentrations en Ni, Fe et Cu ne respectant pas les normes en vigueur (directive 019), en plus de la salinité. Ces drainages nécessitent un traitement approprié avant d'être rejetés à l'environnement. Ces eaux sont échantillonnées hebdomadairement durant la période de dégel (fin juin – début septembre) pour être analysées par la suite à l'interne (laboratoire de la mine Raglan) et à l'externe (laboratoire Maxxam, Québec). La caractérisation de ces eaux vise des paramètres chimiques (concentration en sulfates et métaux lourds) et physico-chimiques (pH, matières en suspension, conductivité, oxygène dissous). Ces eaux sont récupérées puis traitées via des procédés de traitement actifs avant d'être rejetées dans l'environnement. Une compilation de ces données sur 5 ans de suivi (de 2010 au 2014)



comprenant 19 points d'échantillonnages a été effectuée afin de sélectionner le DMA et le DMN les plus contaminés sur le site (Annexe C).

Une première sélection des qualités du DMA et du DMN pour les essais batch a été basée sur les teneurs en métaux et sulfates les plus élevées rencontrées sur les points d'échantillonnages les plus contaminés (Table 3.1). Ces qualités ne représentent pas la réalité, mais leur sélection a pour objectif d'évaluer la performance des mélanges réactifs pour des contaminations extrêmes en métaux et sulfates sur le site minier. Une autre qualité pour chaque DM représentant la moyenne des teneurs en métaux et sulfates pour la durée de suivi a été sélectionnée pour les essais en colonnes (qualité décrite dans la partie matériels et méthodes du chapitre 4). Les qualités du DMA et du DMN sélectionnées représentent respectivement les eaux de drainage provenant du parc à résidu et celles pompées de la mine souterraine Katiniq (Figure 6.1). Ces endroits présentent, potentiellement, les emplacements futurs des RPB pilotes de terrain.

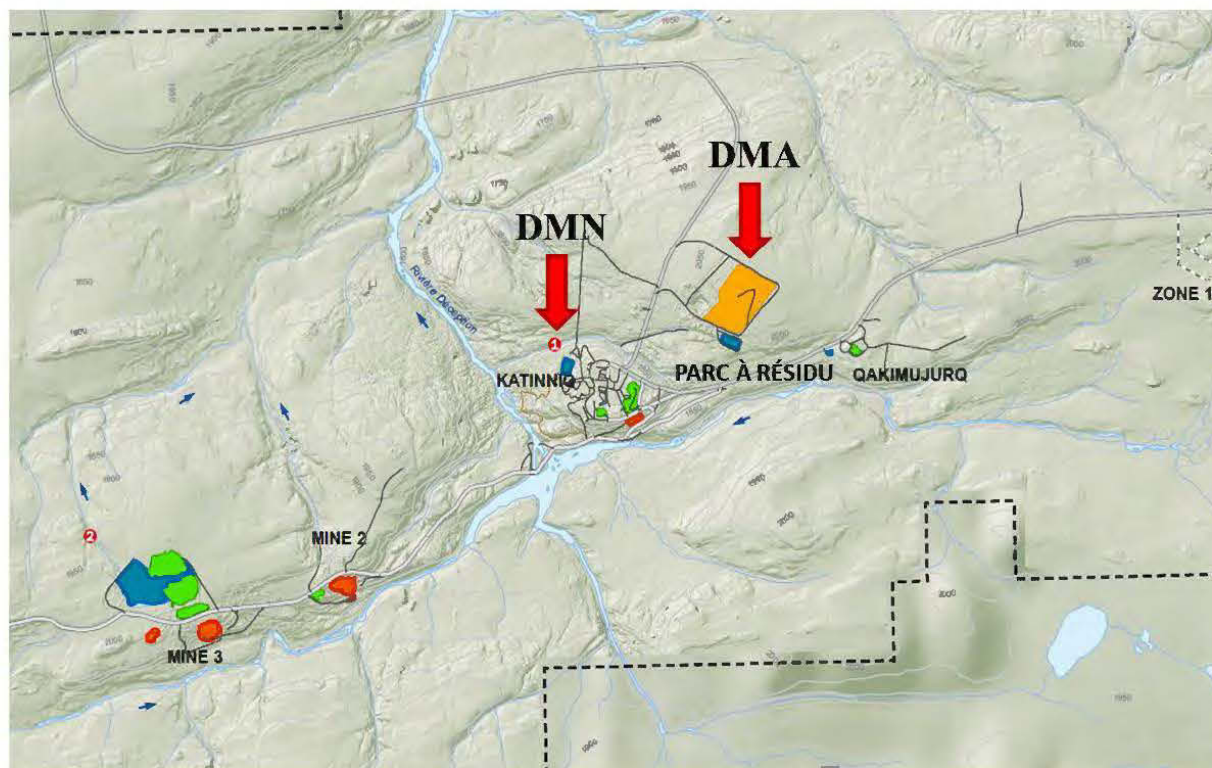


Figure 6.1 Sélection des endroits d'installation des RPB pilotes

## 6.2 Choix des matériaux pour les RPB

Les matériaux utilisés lors des essais au laboratoire sont les suivants: copeaux de bois, cendres, sciure de bois, tourbe, composte, FZV, sable et des boues de traitement des eaux usées. Ils ont été sélectionnés pour assurer un meilleur compromis entre leurs propriétés de traitement du DM et leurs disponibilités sur le site minier ou à proximité. En effet, le choix repose sur les caractéristiques suivantes: propriétés hydrauliques favorables, bonnes capacités de sorption des métaux et relâchement lent de carbone organique dissous (COD) - substrat pour les bactéries (copeaux et sciure de bois, tourbe, composte et FZV); bon potentiel neutralisant, permettant l'augmentation du pH et favorisant la précipitation des métaux (cendres provenant de la mine Raglan); un inoculum bactérien (boues prélevées de la station de traitement des eaux usées à Rouyn-Noranda (QC)) et agent structurant (sable). Le matériel alcalin sert aussi à réduire l'impact du DMA sur les microorganismes dans la période d'acclimatation au début du traitement.

## 6.3 Traitement du DMA vs DMN

Comme mentionné précédemment, les deux qualités du DM simulent celles qui seront à traiter par la mine Raglan. Pour assurer un bon traitement, il a été indispensable de sélectionner la composition du mélange réactif le plus performant pour chaque qualité du DM (DMA et DMN). Pour ce faire 20 réacteurs de 2L ont été mis en place en mode batch, contenant différentes proportions des matériaux précédemment discutés. La durée de traitement a été de 54 jours. Les détails sur le mode opératoire déployé lors de ces essais ont été fournis dans le chapitre 3, ainsi que l'annexe E. En se basant sur la capacité de chaque réacteur à neutraliser l'acidité générée et/ou présente et l'enlèvement des métaux et des sulfates, un mélange réactif pour chaque qualité du DM a été sélectionné.

La caractérisation de ces matériaux a montré leurs faibles concentrations initiales en éléments métalliques, entraînant ainsi un faible relargage des métaux dans l'eau. Les résultats du dénombrement des bactéries ont montré que la boue est considérée comme la source principale des BSR ( $2-30 \cdot 10^5$  cellules/100 mL). Par contre, des teneurs importantes en bactéries ferri-réductrices (BFR) ont également été notées ( $9-16 \cdot 10^6$  cellules/100 mL). Cela peut engendrer une consommation plus importante de la matière organique.

Pour le DMN, les résultats ont montré qu'une composition de 30% de copeaux/sciure de bois (en proportion 80%/20%), 2% cendres, 2% boue et 66% de sable a permis d'assurer le meilleur traitement durant la totalité des essais batch. Après avoir sélectionné le mélange réactif le plus efficace, une analyse minéralogique a été réalisée afin de mieux comprendre les mécanismes d'enlèvement lors du traitement du DMN. Ces mécanismes se basent essentiellement sur la sorption, la précipitation et la co-précipitation.

Par la suite, des essais en continu ont eu lieu pendant 8 mois. Les détails sur le mode opératoire déployé lors de ces essais ont été fournis dans le chapitre 4, ainsi que l'annexe F.

Étant donné les résultats précédents (essais en batch), une modification de la composition du mélange réactif à utiliser dans les essais en colonnes (essais avec écoulement) a été effectuée. En effet, le mélange de copeaux-sciures de bois a été remplacé par de la tourbe et du compost, des matériaux caractérisés par leurs fortes capacités de sorption (Genty et al., 2012a,b; Karathanasis et al., 1993; Song et al., 2012; Vijayaraghavan et al., 2016; Yim et al., 2014), en plus d'être disponibles à proximité du site du partenaire industriel. Ces matériaux ont été choisis suite à une visite de la mine Raglan. Néanmoins la boue, utilisée comme inoculum bactérien, a été exclue de la composition du mélange étant donné que les TRH adaptés pour ces essais (0,5 et 1 jour) sont courts et ne permettent pas d'assurer une activité bactérienne capable de réduire les sulfates en sulfures. La composition du mélange est devenue alors constituée de 50% de tourbe, 20% de compost, 20% de cendres et 10% de sable.

Quant au DMA, la composition du mélange réactif ayant la meilleure performance du traitement lors des essais en batch était, 30% de copeaux/sciure de bois (80%/20%), 10% cendres, 2% boue et 58% de sable. Des tests ont été aussi effectués pour évaluer l'incorporation du FZV dans les RPB qui peut améliorer l'enlèvement des métaux grâce à ses propriétés réductrices et ses capacités de sorption. Les résultats ont montré que, contrairement aux réacteurs traitant le DMN, aucun relargage de Fe n'a été observé pour les réacteurs traitant le DMA. Cela est dû probablement à l'utilisation des cendres qui assurent une certaine sorption des métaux (Chirenje et al., 2006; Genty et al., 2012a) et encore aux conditions favorables de (pH-Eh) pour la précipitation du Fe à des concentrations supérieures à 400 mg/L (Pourbaix, 1974). Néanmoins, son utilisation devrait être mieux évaluée.

Contrairement aux essais en colonnes pour le traitement du DMN, les mêmes matériaux testés lors des essais en batch, mais avec différentes proportions ont été utilisés pour le traitement du DMA. Le mélange copeaux/sciures de bois n'a pas été remplacé par la tourbe. En effet ce mélange représente une source de carbone organique nécessaire pour les micro-organismes et est caractérisé par une décomposition lente permettant ainsi d'assurer la longévité du système de traitement (Logan et al., 2005; Moodley et al., 2018). La boue est également utilisée, car les TRH imposés pour le traitement du DMA sont suffisamment lents pour permettre d'assurer une activité biologique et réduire ainsi les sulfates en sulfures (Sato et al., 2017; Vasquez et al., 2018). Le mélange réactif sélectionné pour le traitement du DMA en colonnes a été légèrement modifié par rapport à celui utilisé lors des essais en batch, en ajoutant du compost au mélange. Ce matériau représente une source d'azote pour les bactéries. La composition est devenue alors constituée de 48% de copeaux/sciures de bois (80%/20%), 10% de compost, 30% de cendres, 2% de boue et 10% de sable. Cette composition permet d'assurer les mécanismes d'enlèvement des métaux et des sulfates adéquats pour le traitement du DMA, à savoir, la réduction biologique, la précipitation et la co-précipitation. La sorption est également présente, mais n'est pas considérée comme un mécanisme principal comme dans le cas du traitement du DMN. Il est à noter que la composition des mélanges réactifs utilisés dans les essais en colonne pour le traitement du DMN et du DMA dépend de la qualité des effluents utilisés lors de ces essais. En effet, contrairement aux essais en batch utilisés avec les effluents les plus chargés en contaminants, les qualités du DMN et du DMA traitées en mode continu sont des qualités réelles obtenues lors de l'échantillonnage dans deux endroits potentiels pour l'installation des RPB sur le terrain (Figure 6.1)

Dans la suite de cette discussion, on s'intéresse seulement aux essais en colonne, qui permettent de se rapprocher le mieux de la réalité du traitement et fournir plus d'informations nécessaires pour le montage des unités pilotes de traitement sur le site du partenaire industriel. Le premier paramètre qui pourra être discuté dans ce cas est alors le TRH. Il a été mentionné que les essais en colonnes ont testé deux TRH pour chaque type de DM (0,5 et 1 jour pour le DMN et 2,5 et 5 jours pour le DMA). Le choix des TRH a été basé sur des données de la littérature pour chaque type d'effluent (Aoyagi et al., 2017; Biermann et al., 2014; Gandy et al., 2016; Genty et al., 2018; Kuyucak et al., 2006; Sato et al., 2017; Vasquez et al., 2018). Il est à noter que les TRH choisis pour le traitement du DMN sont 5 fois plus courts que ceux pour le traitement du DMA, en raison

de la différence de contamination. En effet, le DMA est caractérisé en plus de son pH faible, par des concentrations plus élevées en métaux et sulfates par rapport au DMN (Statham et al., 2015). De plus, afin d'assurer la réduction des sulfates en sulfures, le traitement du DMA exige un temps de résidence plus important, qui est nécessaire pour la décomposition de la matière organique et l'activité biologique des BSR (Sato et al., 2017; Vasquez et al., 2018). Par contre, pour le traitement du DMN, qui est basé essentiellement sur la sorption, un TRH court peut suffire, vu qu'il s'agit d'un mécanisme rapide qui se déroule lors de la mise en contact de l'effluent avec le matériau sorbant (Aoyagi et al., 2017; Gandy et al., 2016).

Après avoir identifié la gamme des TRH pour chaque type du DM, une évaluation de l'effet de ce paramètre sur l'efficacité du système de traitement a été effectuée. Les résultats ont montré que plus le TRH augmente plus l'enlèvement des métaux et/ou sulfate est meilleur (chapitre 4). Néanmoins, il faut noter que cette augmentation n'est pas seulement accompagnée par une amélioration de l'efficacité du système, mais également par une dissolution plus importante du carbone organique. Ceci a pour effet l'épuisement rapide de la matière organique et par conséquent il affecte la longévité du système de traitement. Un autre paramètre qui pourra être affecté selon le choix du TRH est la conductivité hydraulique ( $K_{sat}$ ). En effet, pour le traitement du DMA, plus le TRH est important plus la  $K_{sat}$  diminue. Ceci peut être expliqué par l'importante formation des précipités métalliques, essentiellement sous forme d'oxy-hydroxydes lors de l'augmentation du TRH engendrant le colmatage du système de traitement et par conséquent la diminution de l'écoulement ainsi que l'efficacité du système. Il est donc recommandé de réaliser un prétraitement du Fer même s'il ne s'agit pas de très fortes concentrations, comme dans le cas du DMA ferrifère, afin de préserver la longévité du RPB. Quant au DMN, vu que le TRH est court, le débit d'écoulement de l'effluent à travers la colonne est élevé. Ceci engendre l'entraînement des particules fines vers le haut de la colonne et cause ainsi le colmatage de l'unité de traitement (diminution de  $K_{sat}$  et par conséquent un faible écoulement). Afin de remédier à cette problématique, il est judicieux d'utiliser des mélanges réactifs plus perméables.

#### **6.4 Effet simultané de la température et la salinité sur l'efficacité des RPB**

Les essais en batch et en colonnes ont permis d'évaluer l'influence simultanée de la faible température et la forte salinité sur l'efficacité d'enlèvement des métaux et des sulfates selon la qualité du DM traité. Dans cette étude, il a été montré que le DMA est plus sensible pour ces

paramètres. Ceci pourrait être attribué à la différence des mécanismes d'enlèvement de chacun. En effet, lors du traitement du DMN, la faible température et la forte salinité engendrent une diminution de l'efficacité d'enlèvement des métaux. Ceci peut être expliqué par la diminution de la capacité de sorption des métaux qui est affectée essentiellement par la diminution de la température, ainsi que la compétition entraînée par les ions majeurs composant la salinité avec les métaux pour les sites de sorption (Gogoi et al., 2018; Warrender and Pearce, 2007). De plus, les sites de sorption des mélanges réactifs sont ainsi rapidement saturés par les majeures composantes ioniques de la salinité (en particulier les ions  $\text{Ca}^{2+}$ ) (Warrender and Pearce, 2007). Pour pallier à ce problème, il est recommandé d'utiliser d'autres matériaux modifiés ou non ayant des capacités de sorption plus importantes et qui seront peu influencés par les changements des conditions de traitement (température et salinité). Il est également recommandé d'augmenter le TRH afin de favoriser l'activité biologique qui permettra d'enlever les métaux par précipitation avec les sulfures provenant de la réduction des sulfates. Néanmoins, il faut noter que ceci engendrera une augmentation du volume du RPB, ce qui entraîne des coûts supplémentaires aux industriels.

Quant au DMA, il a été montré que l'efficacité du système de traitement a également diminué lors de la baisse de la température et l'augmentation de la salinité. Ceci a été expliqué par l'influence de ces paramètres sur (1) les cinétiques des réactions biochimiques qui deviennent plus lentes, (2) l'augmentation de la pression osmotique et de la toxicité qui diminue l'activité microbiologique et, par conséquent, l'enlèvement des sulfates, et (3) la solubilisation des sels métalliques une fois formés (Biermann et al., 2014; Clyde et al., 2016; Harrington et al., 2015; ITRC, 2010; Kerkar et Loka Bharathi, 2007; Ness et al., 2014; Rutkowski, 2013; Sierra, 2012; Vallero, 2004; Van Dam et al., 2014).

Pour éviter cette défaillance du système dans ces conditions de traitement de température et de salinité, l'utilisation d'une source de carbone facilement biodégradable (méthanol, éthanol, etc.) permettrait de fournir une source d'énergie facile à obtenir par les bactéries participant ainsi au maintien et à l'amélioration de l'activité biologique. Néanmoins, cette solution nécessite l'ajout occasionnel de la source du carbone, ce qui rend le RPB un système semi-passif, chose qui n'est pas considérée satisfaisante pour la restauration des sites miniers. Il est également conseillé d'utiliser d'autres souches de BSR pouvant s'adapter facilement aux conditions de faible température et forte salinité.

Comme il a été discuté précédemment, la sensibilité aux changements de températures et de salinités peut différer selon la qualité de l'effluent à traiter. Il est donc judicieux de mieux adapter le choix de la meilleure composition du mélange réactif, du TRH ainsi que les souches des bactéries aux besoins de la qualité à traiter.

## **6.7 Prédiction du comportement des RPB à long terme**

Afin de prédire le comportement des RPB à long terme, une modélisation via MIN3P a été réalisée. Ce logiciel a été choisi grâce à sa capacité de prendre en compte les différentes conditions climatiques, à savoir la faible température et la forte salinité. Dans le cinquième chapitre de cette thèse, une modélisation du traitement du DMA et du DMN (non salins) à 22 et 5°C a été réalisée. Il s'agit de comparer les résultats obtenus lors des travaux expérimentaux qui ont été effectués durant 8 mois avec la simulation par MIN3P. Les résultats obtenus ont montré une bonne concordance (résultats réels et simulés). Néanmoins, certains paramètres physico-chimiques montrent une différence plus ou moins significative et ceci pourrait être attribué à une calibration insuffisante du modèle au départ. Il est à noter que ces différences peuvent être également attribuées aux hypothèses fixées lors de la modélisation dans le but de le simplifier, à savoir, la considération de l'homogénéité du mélange réactif, débit d'écoulement constant, etc.

Le tableau 6.1 résume les processus qui n'ont pas été considérés dans les modèles conceptuels utilisés pour la simulation de chacun des colonnes. Les différents processus décrits peuvent améliorer la compréhension des mécanismes impliqués dans chacun des colonnes ainsi qu'une meilleure concordance des résultats simulés avec ceux obtenus au laboratoire. Autrement, la modélisation nous a permis de prédire le comportement du système à plus long terme (730 jours) et de statuer sur le bon choix des conditions opératoires mises en place au départ (choix du mélange réactif, TRH, etc.) et les améliorer si nécessaire.

Tableau 6.1 Les limites des modèles conceptuels pour le traitement du DMN et du DMA

	Colonne du DMN	Colonne du DMA
<b>Limites</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Évolution des caractéristiques hydrauliques du mélange réactif en fonction des précipités formés, la dissolution des agents neutralisants et la dégradation de la matière organique;</li> <li>• Dégradation de la matière organique qui est accompagnée par la consommation de l'oxygène dissous et l'augmentation de l'alcalinité;</li> <li>• Diminution des sites de sorption (sur la matière organique) en fonction du temps;</li> <li>• La réduction des sulfates en sulfures et la formation des sulfures métalliques;</li> <li>• Effet de la salinité sur les processus de traitement (équilibres chimiques et sorption)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Évolution des caractéristiques hydrauliques du mélange réactif en fonction des précipités formés, la dissolution des agents neutralisants et la dégradation de la matière organique;</li> <li>• Dégradation de la matière organique qui est accompagnée par la consommation de l'oxygène dissous et l'augmentation de l'alcalinité;</li> <li>• Augmentation des sites de sorption des métaux en fonction du temps due à la formation des oxydes de Fer;</li> <li>• La sorption des métaux sur la matière organique et l'évolution des sites de sorption en fonction du temps;</li> <li>• Effet de la formation du gypse sur la porosité ainsi que sur la diminution de la dissolution de la calcite due à l'effet de l'enrobage;</li> <li>• Effet de la salinité sur les processus de traitement (équilibres chimiques et sorption)</li> </ul>



## CHAPITRE 7 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Le DM présente un problème environnemental majeur commun à l'industrie minière. Il peut provenir de sites miniers actifs, fermés ou abandonnés. Trois types de DM peuvent exister selon la composition du minerai, les méthodes d'extraction et d'enrichissement, ainsi que les conditions du site minier dont les plus communs sont : (1) DMA, caractérisé par un  $\text{pH} < 6$  et (2) DMN, avec un  $\text{pH}$  proche de la neutralité ( $6 < \text{pH} < 9$ ). On peut également distinguer du DM salin lorsque la concentration totale de solides dissous dépasse 10 000 mg/L. Étant donné l'impact négatif du DM sur l'environnement, les législations sont de plus en plus sévères et exigeantes quant aux normes de rejet. Plusieurs méthodes existent pour pallier à ce problème, parmi lesquelles on distingue les méthodes actives utilisées pour les mines en activité et les méthodes passives utilisées essentiellement pour la restauration.

Le RPB est l'une des technologies les plus utilisées pour le traitement du DM sur les sites fermés/abandonnés. Il est considéré comme une technologie de restauration complémentaire et essentielle aux techniques de prévention classiques de la formation de DM et permet par conséquent de maintenir une qualité d'eau qui respecte les normes de rejets. Sa performance est très bien connue dans les milieux arides ou semi-tempérés, par contre, elle est très peu étudiée en milieu nordique caractérisé par de faibles températures et/ou de fortes salinités.

L'objectif général du présent projet vise à améliorer les connaissances quant à l'influence simultanée de la température et de la salinité sur l'efficacité du traitement passif du DM par RPB en climat nordique. L'approche proposée pour atteindre cet objectif consistait à utiliser plusieurs mélanges réactifs afin de sélectionner la meilleure composition et varier ainsi les conditions opératoires (température, salinité et TRH) dans le but d'évaluer la performance du RPB. Ainsi, l'approche de recherche proposée est subdivisée en trois étapes:

- 1- L'évaluation de l'efficacité des mélanges réactifs composés de la matière organique, d'un agent neutralisant, de BSR et d'un agent structurant pour le traitement du DMA/DMN. Cette étape comprenait la caractérisation de plusieurs mélanges et l'évaluation de leurs efficacités dans des réacteurs batch sous deux températures (22 et 5°C) et deux salinités (0 et 25 g/L). Les mélanges présentant les meilleurs résultats de traitement ont ensuite été sélectionnés pour les essais suivants.

- 2- L'évaluation de l'effet de la température et de la salinité, séparément puis combinées sur la performance du RPB. Cette étape a été réalisée en utilisant des réacteurs de type colonnes et comprenait également l'évaluation du TRH sur l'efficacité du système de traitement.
- 3- La prédiction de l'influence du climat sur l'efficacité à long terme du traitement passif du DM. Cette étape a consisté en une modélisation en utilisant le logiciel MIN3P.

Les résultats obtenus suite à ces travaux ont permis de tirer principalement les conclusions suivantes :

- Les mélanges les plus prometteurs pour le traitement du DMA et du DMN contenaient au moins 30% de matières cellulosiques;
- L'effet négatif de la faible température sur l'efficacité d'enlèvement des métaux et des sulfates, lors du traitement du DMA et du DMN par le RPB, a été plus accentué que celui de la forte salinité;
- L'effet simultané des deux paramètres (faible température et forte salinité) a encore réduit les performances du système de traitement. Cette réduction a été plus prononcée pour le DMA, > à 97% pour les sulfates et à 28% pour les métaux;
- L'efficacité du RPB était plus importante avec des TRH plus élevés (1 et 5 jours pour le DMN et le DMA, respectivement). Par contre, il reste des problèmes d'écoulement à résoudre surtout pour les colonnes du DMN où une importante diminution de  $K_{sat}$  a été notée. La principale cause de cette diminution est associée à la migration des particules fines vers le haut de la colonne, ainsi qu'à la formation de précipités à la surface des mélanges réactifs.
- Les mécanismes d'enlèvement des métaux et des sulfates ont été fonction du type de DM à traiter ainsi que des conditions opératoires (température, salinité, TRH, etc.) imposées;
- La modélisation numérique de l'efficacité du traitement des essais en colonnes a permis de mieux comprendre les mécanismes de traitement du DMA et du DMN impliqués et de prédire leurs efficacités à plus long terme.

- La sorption lors du traitement du DMN, la précipitation/co-précipitation et la réduction microbiologique lors du traitement du DMA ont été les mécanismes les plus importants qui ont été considérés lors de la modélisation et qui ont permis d'avoir une bonne concordance avec les résultats expérimentaux obtenus au laboratoire ;
- La prédiction à long terme a montré que les systèmes de traitement peuvent être efficaces pour l'enlèvement de certains métaux (Cu et Fe) pendant 3 ans de traitement.

## 7.1 Recommandations

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont permis d'atteindre les objectifs visés et d'améliorer les connaissances quant à l'effet simultané de la faible température (5°C) et de la forte salinité (25 g/L) sur l'efficacité du traitement des RPB pour le traitement du DMA et du DMN. La méthodologie employée dans le cadre de ces travaux a permis de sélectionner la composition du mélange le plus efficace ainsi que le TRH le plus adéquat pour chaque qualité de DM traité.

L'originalité de ce travail réside dans l'étude de l'influence simultanée de la température et de la salinité ainsi que dans la prédiction du comportement du système de traitement à long terme via la modélisation par MIN3P. Cette étude a permis de comparer les essais en colonne avec les résultats simulés afin de s'assurer de la calibration adéquate du modèle et de prédire de façon correcte le comportement/efficacité des RPB à plus long terme.

À la lumière des résultats obtenus dans le cadre de cette étude, il est recommandé de :

- Faire un meilleur compromis pour le choix du TRH lors du traitement du DMN pour assurer une activité biologique permettant de traiter les sulfates, ainsi que de résoudre le problème d'écoulement à l'intérieur du RPB ;
- Mieux choisir le matériau absorbant pour le traitement du DMN afin d'empêcher le relargage des métaux (désorption) au cours du temps et en fonction des conditions opératoires (température et salinité) ;
- Opter pour le prétraitement du DMA permettant d'augmenter la longévité du système ;
- Utiliser des mélanges réactifs suffisamment perméables (avec une forte proportion d'agent structurant) pour assurer un écoulement continu du DM à travers le RPB.

## RÉFÉRENCES

- Allison, J.D., Brown, D.S., Kevin, J., 1991. MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems: Version 3.0 user's manual. Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency Athens, GA.
- Amos, R.T., Mayer, K.U., Blowes, D.W., Ptacek, C.J., 2004. Reactive transport modeling of column experiments for the remediation of acid mine drainage. *Environ. Sci. Technol.* 38, 3131-3138.
- Aoyagi, T., Hamai, T., Hori, T., Sato, Y., Kobayashi, M., Sato, Y., Inaba, T., Ogata, A., Habe, H., Sakata, T., 2017. Hydraulic retention time and pH affect the performance and microbial communities of passive bioreactors for treatment of acid mine drainage. *AMB Express* 7, 142.
- 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, 7837-7853.
- Ball, J.W., Nordstrom, D.K., 1991. User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters. U.S. Geol. Surv. Open-File Rep. 91-183.
- Bea, S.A., Mayer, U.K., MacQuarrie, K.T.B., 2016. Reactive transport and thermo-hydro-mechanical coupling in deep sedimentary basins affected by glaciation cycles: model development, verification, and illustrative example. *Geofluids* 16, 279-300.
- Bear, J., Cheng, A.H.D., 2010. Modeling groundwater flow and contaminant transport. Springer, Netherlands.
- Ben Ali, H.E., Neculita, C.M., Molson, J.W., Maqsoud, A., Zagury, G.J., 2019a. Performance of passive systems for mine drainage treatment at low temperature and high salinity: A review. *Miner. Eng.* 134, 325-344.

- Ben Ali, H.E., Neculita, C.M., Molson, J.W., Maqsoud, A., Zagury, G.J., 2019b. Efficiency of batch biochemical reactors for mine drainage treatment at low temperature and high salinity. *Appl. Geochem.* 103, 40-49.
- Ben Ali, H.E., Neculita, C.M., Molson, J.W., Maqsoud, A., Zagury, G.J., 2019c. Salinity and low temperature effects on the performance of column biochemical reactors for the treatment of acidic and neutral mine drainage. *Chemosphere* (under evaluation).
- Ben Ali, H.E., Neculita, C.M., Molson, J.W., Maqsoud, A., Zagury, G.J., 2018. Performance of passive systems for mine drainage treatment at high salinity and low temperature. Proceedings of the International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD) & International Mine Water Association (IMWA) Symposium, Pretoria, South Africa. September 10-15.
- Biermann, V., Lillicrap, A.M., Magana, C., Price, B., Bell, R.W., Oldham, C.E., 2014. Applicability of passive compost bioreactors for treatment of extremely acidic and saline waters in semi-arid climates. *Water Res.* 55: 83-94.
- Canada Innovation Mining Council (CMIC), 2014. Pre-Feasibility Report of the ESI Closure Working Group. CMIC Annual Report, pp. 59.
- Chirenje, T., Ma, L. Q., Lu, L., 2006. Retention of Cd, Cu, Pb and Zn by wood ash, lime and fume dust. *Water Air Soil Pollut.* 171, 301-314.
- Clark, D.L., Hobart, D.E., Neu, M.P., 1995. Actinide carbonate complexes and their importance in actinide environmental chemistry. *Chem. Rev.* 95, 25-48.
- 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.
- Demers, I., Molson, J., Bussière, B., Laflamme, D., 2013. Numerical modeling of contaminated neutral drainage from a waste-rock field test cell. *Appl. Geochem.* 33, 346-356.
- Directive 019 sur l'industrie minière, 2012. Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs.
- [http://www.mddep.gouv.qc.ca/milieu\\_ind/directive019/directive019.pdf](http://www.mddep.gouv.qc.ca/milieu_ind/directive019/directive019.pdf).

- El-Kilani, M.A., 2019. Évaluation de la performance du réacteur passif biochimique pilote de terrain pour le traitement du drainage minier à forte salinité et faible température. MSc. Thesis, Mineral Engineering, UQAT, Rouyn-Noranda, Canada, (en préparation).
- Éthier, M.P., Bussière, B., Benzaazoua, M., Garneau, P., 2012. Effect of temperature on the weathering of various waste rock types from the Raglan Mine. Sustainable Infrastructure Development in a Changing Cold Environment Conference, Québec, Canada, August 19-22.
- Gandy, C.J., Davis, J.E., Orme, P.H., Potter, H.A., Jarvis, A.P., 2016. Metal removal mechanisms in a short hydraulic residence time subsurface flow compost wetland for mine drainage treatment. *Ecol. Eng.* 97, 179-185.
- Gelhar, L.W., Welty, C., Rehfeldt, K.R., 1992. A critical review of data on field-scale dispersion in aquifers. *Water Resour. Res.* 28, 1955-1974.
- 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, 686-695.
- 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, 1833-1843.
- Genty, T., Bussiere, B., Benzaazoua, M., Zagury, G.J., 2012a. Capacity of wood ash filters to remove iron from acid mine drainage: Assessment of retention mechanism. *Mine Water Environ.* 31, 273-286.
- Genty, T., Neculita, C.M., Bussière, B., Zagury, G.J., 2012b. Environmental behaviour of sulphate-reducing passive bioreactor mixture. 9<sup>th</sup> ICARD, Ottawa, Canada, May 20-26.
- Gogoi, H., Leiviskä, T., Heiderscheidt, E., Postila, H., Tanskanen, J., 2018. The Effectiveness of metal and metalloid sorption from mining influenced waters by natural and modified peat. *Mine Water Environ.* 37, 734–743.
- Hao, O.J., Chen, J.M., Huang, L., Buglass, R.L., 1996. Sulfate reducing bacteria. *Critical Reviews in Environ. Sci. Technol.*, 26, 155- 187.

- Harrington, J., Harrington, J., Lancaster, E., Gault, A. and Woloshyn, K., 2015. Bioreactor and in situ mine pool treatment options for cold climate mine closure at Keno Hill, YT. In: Proceedings of the ICARD/IMWA, Gecamin, Chile, April 20-24.
- Hillel, D., 1998. Environmental soil physics: Fundamentals, applications, and environmental considerations. Academic Press, San Diego, pp 771.
- ITRC, (Interstate Technology & Regulatory Council), 2010. Biochemical Reactors. Washington, DC. ([www.itcreweb.org](http://www.itcreweb.org)).
- Johnson, D.B., 2013. Development and application of biotechnologies in the metal mining industry. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 7768-7776.
- Karathanasis, A.D., Thompson, Y.L., 1993. Substrate effects on metal retention and speciation in simulated acid mine wetlands. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 51, 421-429.
- Kerkar, S., Loka Bharathi, P., 2007. Stimulation of sulfate-reducing activity at salt-saturation in the salterns of Ribandar, Goa, India. *Geomicrobiol. J.* 24, 101-110.
- 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 ICARD, Missouri, USA, March 26-30.
- Lefebvre, R., 1994. Caractérisation et modélisation numérique du drainage minier acide dans les haldes de stériles. PhD. Thesis, Department of Geology and Geological Engineering, Université Laval, QC, Canada, pp. 375.
- Linklater, C.M., Sinclair, D.J., Brown, P.L., 2005. Coupled chemistry and transport modelling of sulphidic waste rock dumps at the Aitik mine site, Sweden. *Appl. Geochem.* 20, 275-293.
- Logan, M.V., Reardon, K.F., Figueroa, L.A., McLain, J.E., Ahmann, D.M., 2005. Microbial community activities during establishment, performance, and decline of bench-scale passive treatment systems for mine drainage. *Water Res.* 39, 4537-4551.
- 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, 195-211.

- Mayer, K.U., Frind, E.O., Blowes, D.W., 2002. Multicomponent reactive transport modeling in variably saturated porous media using a generalized formulation for kinetically controlled reactions. *Water Resour. Res.* 38, 13-1-13-21.
- Mayer, K.U., 2000. MIN3P V1.0 User guide. Department of Earth Sciences, University of Waterloo, ON, Canada, pp. 88.
- Mayer, K.U., 1999. A numerical model for multicomponent reactive transport in variably saturated porous media, PhD Thesis, Earth Sciences, University of Waterloo, ON, Canada, pp. 286.
- Molson, J., Fala, O., Aubertin, M., Bussière, B., 2005. Numerical simulations of pyrite oxidation and acid mine drainage in unsaturated waste rock piles. *J. Contam. Hydrol.* 78, 343-371.
- Moodley, I., Sheridan, C. M., Kappelmeyer, U., Akcil, A., 2018. Environmentally sustainable acid mine drainage remediation: Research developments with a focus on waste/by-products. *Miner. Eng.* 126, 207-220.
- Neculita, C.M., Zagury, G.J., Bussière, B., 2007. Passive treatment of acid mine drainage in bioreactors using sulfate-reducing bacteria. *J. Environ. Qual.* 36, 1-16.
- Ness, I., Janin, A., Stewart, K., 2014. Passive treatment of mine impacted water in cold climates: A review. Yukon Research Centre, Yukon College, pp 56.
- Nielsen, G., Coudert, L., Janin, A., Mercier, G., Blais, J.F., 2019. Influence of organic carbon sources on metal removals from mine impacted water using sulfate-reducing bacteria bioreactors in cold climates. *Mine Water Environ.* 38, 104-118.
- Nielsen, G., Hatam, I., Abuan, K.A., Janin, A., Coudert, L., Blais, J.F., Mercier, G., Baldwin, S., 2018a. Semi-passive in-situ pilot scale bioreactor successfully removed sulfate and metals from mine impacted water under subarctic climatic conditions. *Water Res.* 140, 268-279.
- Nielsen, G., Janin, A., Coudert, L., Blais, J.F., Mercier, G., 2018b. Performance of sulfate-reducing passive bioreactors for the removal of Cd and Zn from mine drainage in a cold climate. *Mine Water Environ.* 37, 42-55.



- Parkhurst, D.L., Appelo, C., 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geol. Surv. Water-Resour. Invest. Report 99-4259, pp. 312.
- Pourbaix, M., 1974. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE, Houston, p. 307–321.
- Ridge, A., Cady, R., Mo, T., O'Donnell, E., Randall, J., Reed, P., Veblen, L., 2005. Use of thermodynamic sorption models in reactive transport modeling: Advantages for US Nuclear Regulatory Commission licensees and staff and areas of research, Waste Management Symposium, Tucson, USA, February 27 – March 3.
- Rutkowski, T., 2013. Passive treatment of mining influenced wastewater at the standard mine superfund site, Crested Butte, Colorado, USA. In: Proceedings of the Mine Water Solutions in Extreme Environments, Lima, Peru, April 15-17.
- Sánchez-Andrea, I., Sanz, J.L., Bijmans, M.F., Stams, A.J., 2014. Sulfate reduction at low pH to remediate acid mine drainage. *J. Hazard. Mater.* 269, 98-109.
- Sato, Y., Hamai, T., Hori, T., Habe, H., Kobayashi, M., Sakata, T., 2017. Year-round performance of a passive sulfate-reducing bioreactor that uses rice bran as an organic carbon source to treat acid mine drainage. *Mine Water Environ.* 37, 586–594
- Sierra, C.A., Trumbore, S.E., Davidson, E.A., Vicca, S., Janssens, I., 2015. Sensitivity of decomposition rates of soil organic matter with respect to simultaneous changes in temperature and moisture. *J. Adv. Model. Earth Sy.* 7, 335-356.
- 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, 133-153.
- SNC Lavalin, 2009. Caractérisation du parc à résidus miniers de la mine Raglan. Rapport final, pp. 53.
- Song, H., Yim, G.J., Ji, S.W., Neculita, C.M., Hwang, T.W., 2012. Pilot-scale passive bioreactors for treatment of natural acid mine drainage: efficiency of mushroom compost vs. mixed substrates for metal removal. *J. Environ. Manage.* 111, 150-158.

- Statham, T.M., Mumford, K.A., Rayner, J.L., Stevens, G.W., 2015. Removal of copper and zinc from ground water by granular zero-valent iron: A dynamic freeze–thaw permeable reactive barrier laboratory experiment. *Cold Reg. Sci. Technol.* 110, 120-128.
- Su, D., Mayer, K.U., MacQuarrie, K.T., 2017. Parallelization of MIN3P-THCm: A high performance computational framework for subsurface flow and reactive transport simulation. *Environ. Modell. Softw.* 95, 271-289.
- Tarutis, W.J., Unz, R.F., 1994. Using decomposition kinetics to model the removal of mine water pollutants in constructed wetlands. *Water Sci. Technol.* 29, 219-226.
- Therrien, R., Sudicky, E., 1996. Three-dimensional analysis of variably-saturated flow and solute transport in discretely-fractured porous media. *J. Contam. Hydrol.* 23, 1-44.
- USEPA (US Environmental Protection Agency), 2014. Reference guide to treatment technologies for mining-influenced water. Report EPA 542- R-14-001, pp. 94.
- Vallero, M.V., Lettinga, G., Lens, P.N., 2005. High rate sulfate reduction in a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBaR) at high salinity. *J. Membr. Sci.* 253, 217-232.
- Vallero, M.V., Sipma, J., Lettinga, G., Lens, P.N., 2004. High-rate sulfate reduction at high salinity (up to 90 mS.cm<sup>-1</sup>) in mesophilic UASB reactors. *Biotechnol. Bioeng.* 86, 226-235.
- Van Dam, R.A., Harford, A.J., Lunn, S.A., Gagnon, M.M., 2014. Identifying the cause of toxicity of a saline mine water. *PLoS ONE* 9, e106857.
- Van den Brand, T.P., Roest, K., Chen, G.H., Brdjanovic, D., van Loosdrecht, M.C., 2015. Effects of chemical oxygen demand, nutrients and salinity on sulfate-reducing bacteria. *Environ. Eng. Sci.* 32, 858-864.
- Vasquez, Y., Escobar, M.C., Saenz, J.S., Quiceno-Vallejo, M.F., Neculita, C.M., Arbeli, Z., Roldan, F., 2018. Effect of hydraulic retention time on microbial community in biochemical passive reactors during treatment of acid mine drainage. *Bioresour. Technol.* 247, 624-632.

- Vijayaraghavan, K., Rangabhashiyam, S., Ashokkumar, T., Arockiaraj, J., 2016. Mono-and multi-component biosorption of lead (II), cadmium (II), copper (II) and nickel (II) ions onto coco-peat biomass. *Sep. Sci. Technol.* 51, 2725-2733.
- Waite, T., Davis, J., Payne, T., Waychunas, G., Xu, N., 1994. Uranium (VI) adsorption to ferrihydrite: Application of a surface complexation model. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 5465-5478.
- Warrender, R., Pearce, N.J., 2007. Remediation of circum-neutral, low-iron waters by permeable reactive media. In: *Proceedings of IMWA Symposium, Cagliari, Italy, May 27-31.*
- Westrich, J.T., Berner, R.A., 1984. The role of sedimentary organic matter in bacterial sulfate reduction: The G model tested. *Limnol. Oceanogr.* 29, 236-249.
- Widdel, F., 1988. Microbiology and ecology of sulfate- and sulfur-reducing bacteria. A.J.B. Zehner (ed). *Biology of anaerobic microorganism*, New York, p. 469- 586.
- Yim, G., Ji, S., Cheong, Y., Neculita, C.M., Song, H., 2014. The influences of the amount of organic substrate on the performance of pilot-scale passive bioreactors for acid mine drainage treatment. *Environ. Earth Sci.* 73, 4717-4727.

## ANNEXE A COMPLÉMENTS DE DONNÉES SUR LES ESSAIS EN BATCH

Table A.1 Physico-chemical characteristics of mixtures used in the batch reactors

Parameter	Mixtures					
	#3	#4	#5	#6	#7	#8
<b>Physical parameters</b>						
pH	7.89	6.69	5.69	8.51	8.34	7.90
Water content (%)	3.8	5.0	6.9	4.1	4.2	6.0
CEC (meq/100g)	41	46	61	60	65	78
<b>Chemical parameters</b>						
TOC (% dry mass)	14.5	21.8	32.4	16.2	15.6	26.7
DOC (mg/L)	219	39	479	159	176	414
TKN (% dry mass)	0.8	0.9	1.3	1.2	1	1.8
TOC/TKN	18	24	25	13	16	15
<b>Element abundance by ICP-AES (% dry mass)</b>						
Al	3.79	3.43	1.71	3.02	3.44	2.59
Ca	1.42	1.32	0.91	2.78	3.02	3.11
Cu	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Fe	2.09	1.74	0.81	9.36	1.68	1.42
Ni	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
S	0.05	0.04	0.04	0.09	0.11	0.11

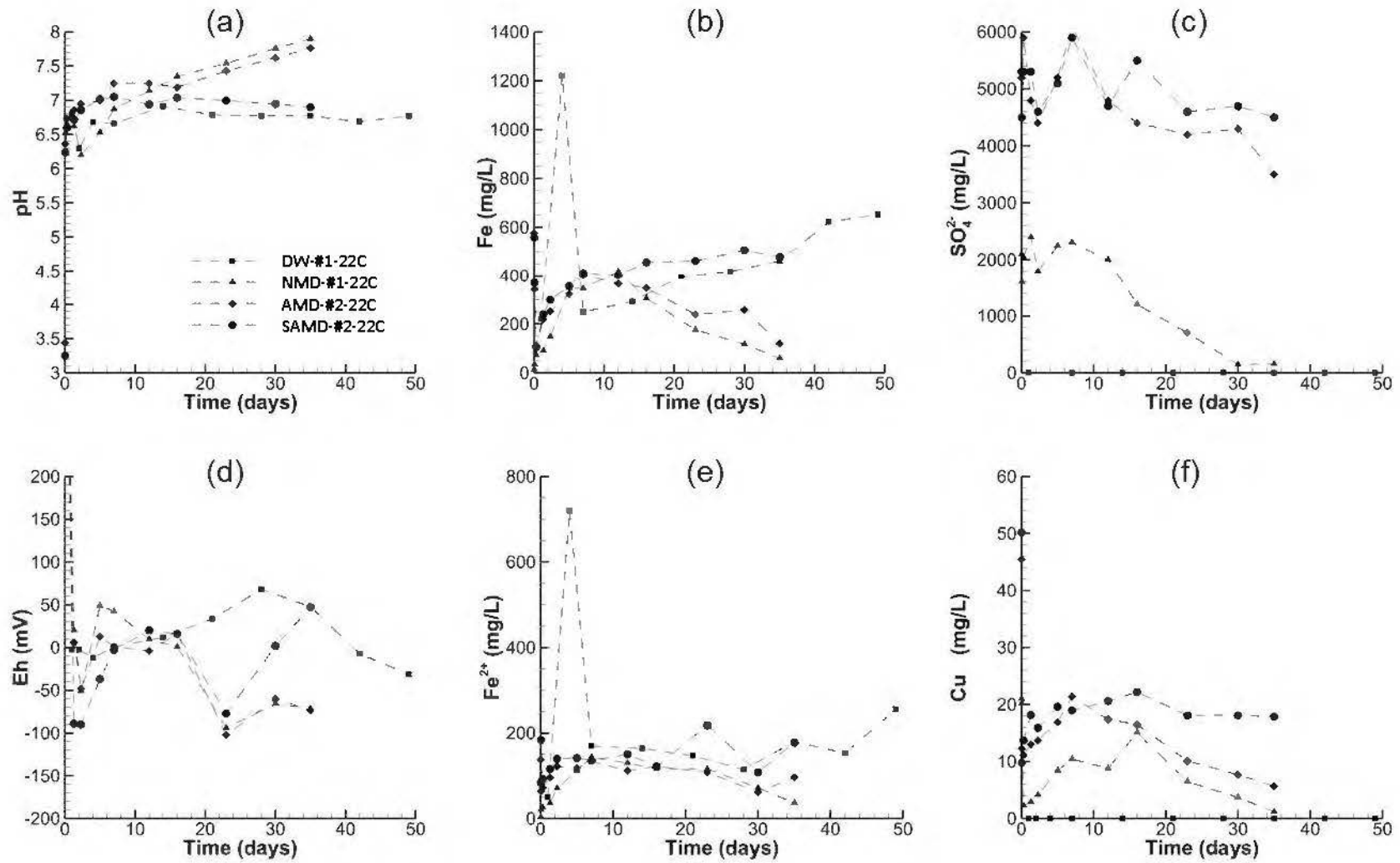


Figure A.1 Evolution of pH and Eh, and concentrations of Fe,  $SO_4^{2-}$  and Cu for preliminary batch reactors

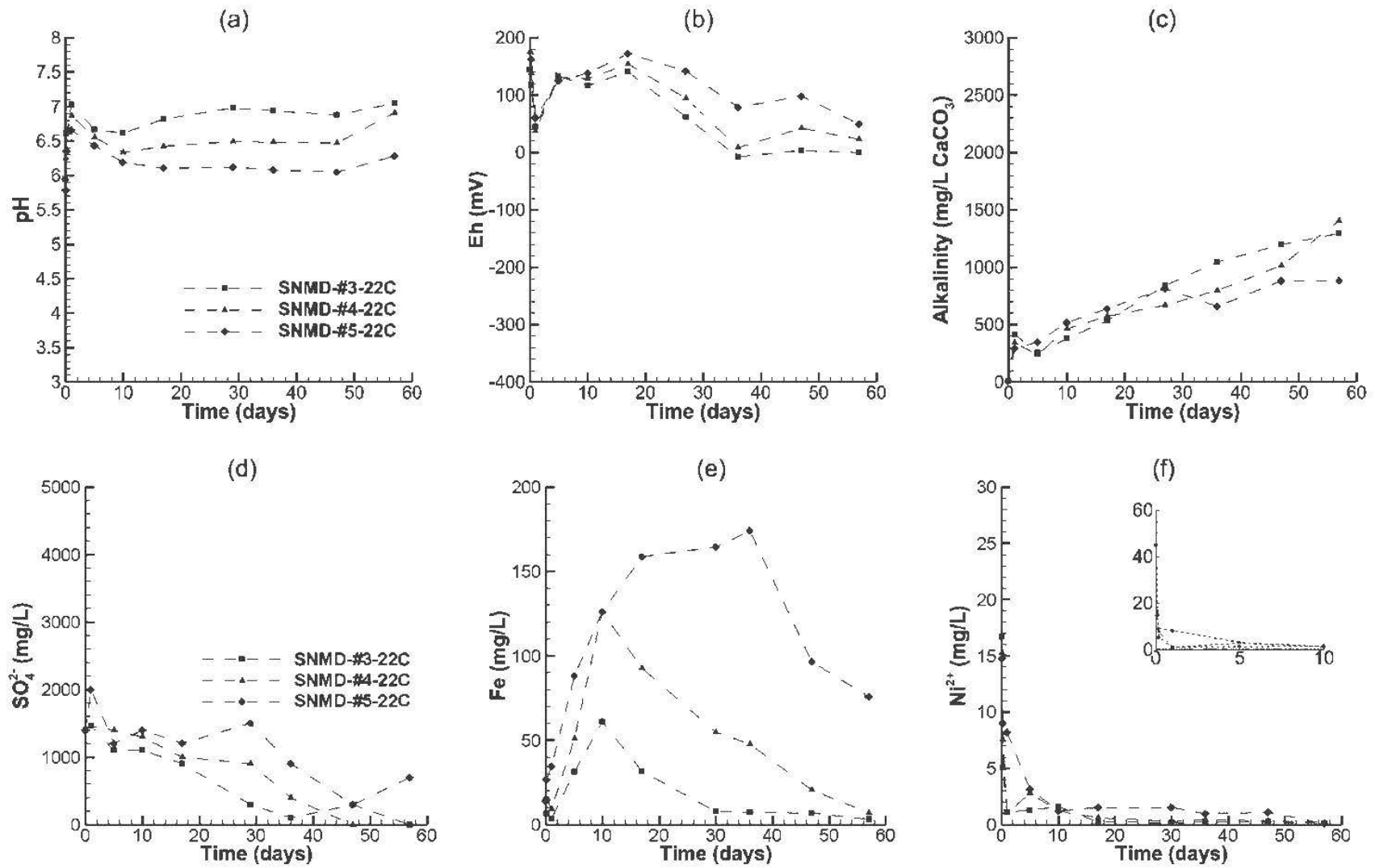


Figure A.2 Evolution of pH and Eh, and concentrations of Fe, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and Cu for batch reactors treating saline NMD

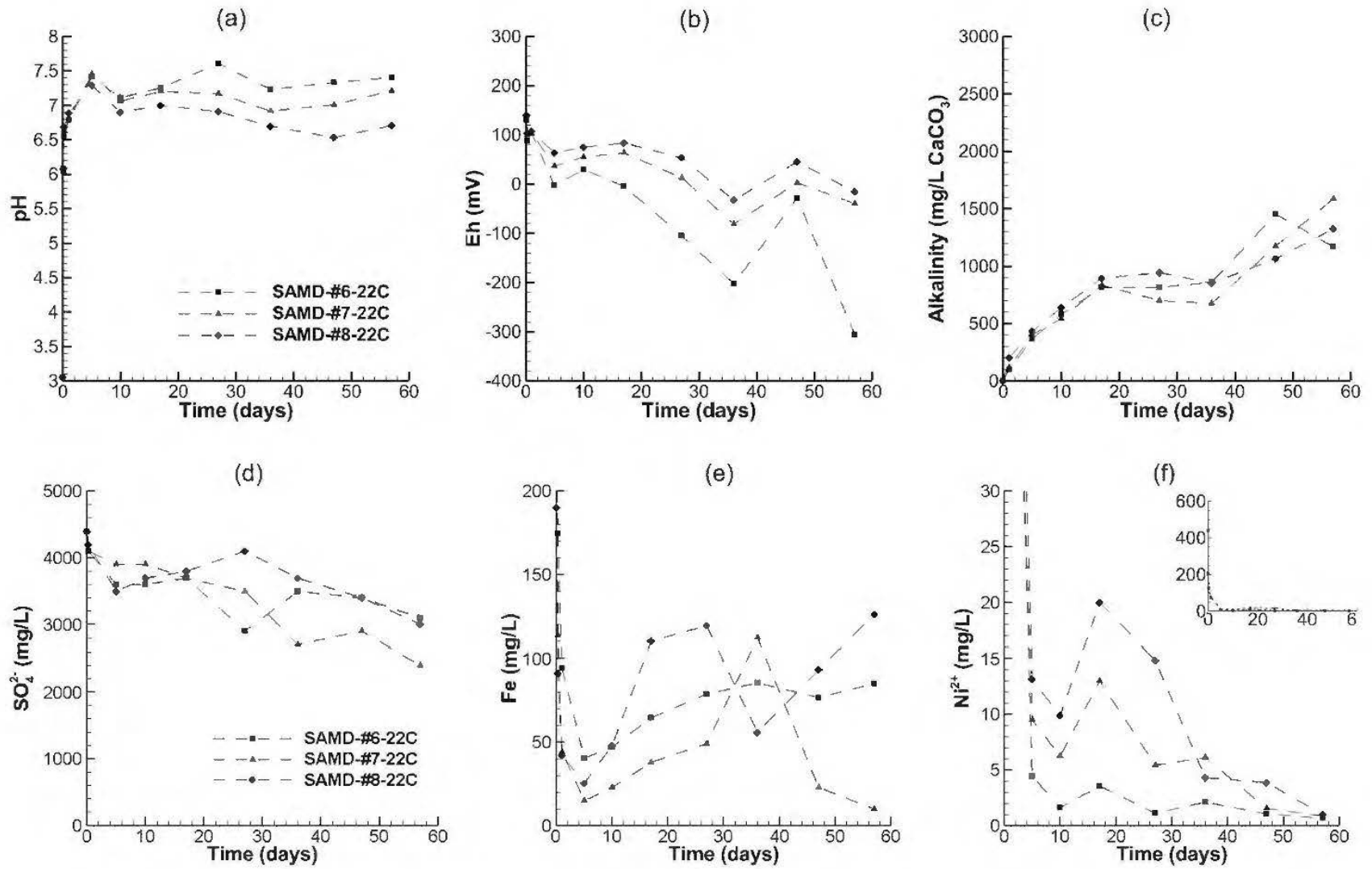


Figure A.3 Evolution of pH and Eh, and concentrations of Fe,  $SO_4^{2-}$  and Cu for batch reactors treating saline AMD

Table A.2 Bacterial counts in solid material at the end of the follow-up

Operating conditions			Reactor	SRB	IRB	AHB
MD	Temperature (°C)	Salinity (g/L)		(cell/100 ml)		
NMD	22	0	R5	$4.9 \times 10^5$	$>1.6 \times 10^7$	$>1.6 \times 10^7$
	5	0	R17	$8 \times 10^4$	$9 \times 10^6$	$9 \times 10^6$
	22	25	R8	$1.2 \times 10^5$	$>1.6 \times 10^7$	$>1.6 \times 10^7$
	5	25	R18	$2 \times 10^3$	$3 \times 10^6$	$3 \times 10^6$
AMD	22	0	R12	$4.9 \times 10^5$	$>1.6 \times 10^7$	$>1.6 \times 10^7$
	5	0	R19	$7 \times 10^4$	$1.6 \times 10^7$	$1.6 \times 10^7$
	22	25	R15	$1 \times 10^4$	$1.6 \times 10^7$	$>1.6 \times 10^7$
	5	25	R20	$3 \times 10^2$	$5 \times 10^6$	$5 \times 10^6$

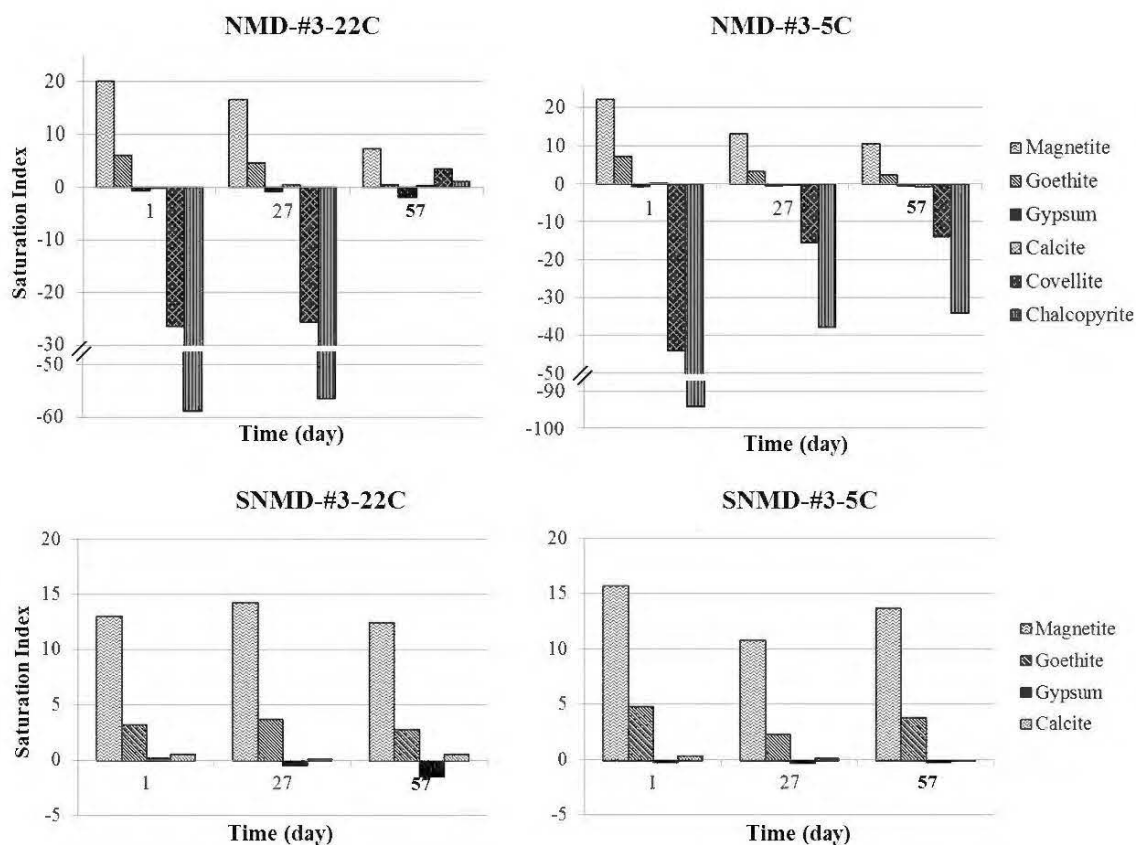


Figure A.4 Evolution of the saturation indices of some secondary minerals over the testing period for NMD reactors.



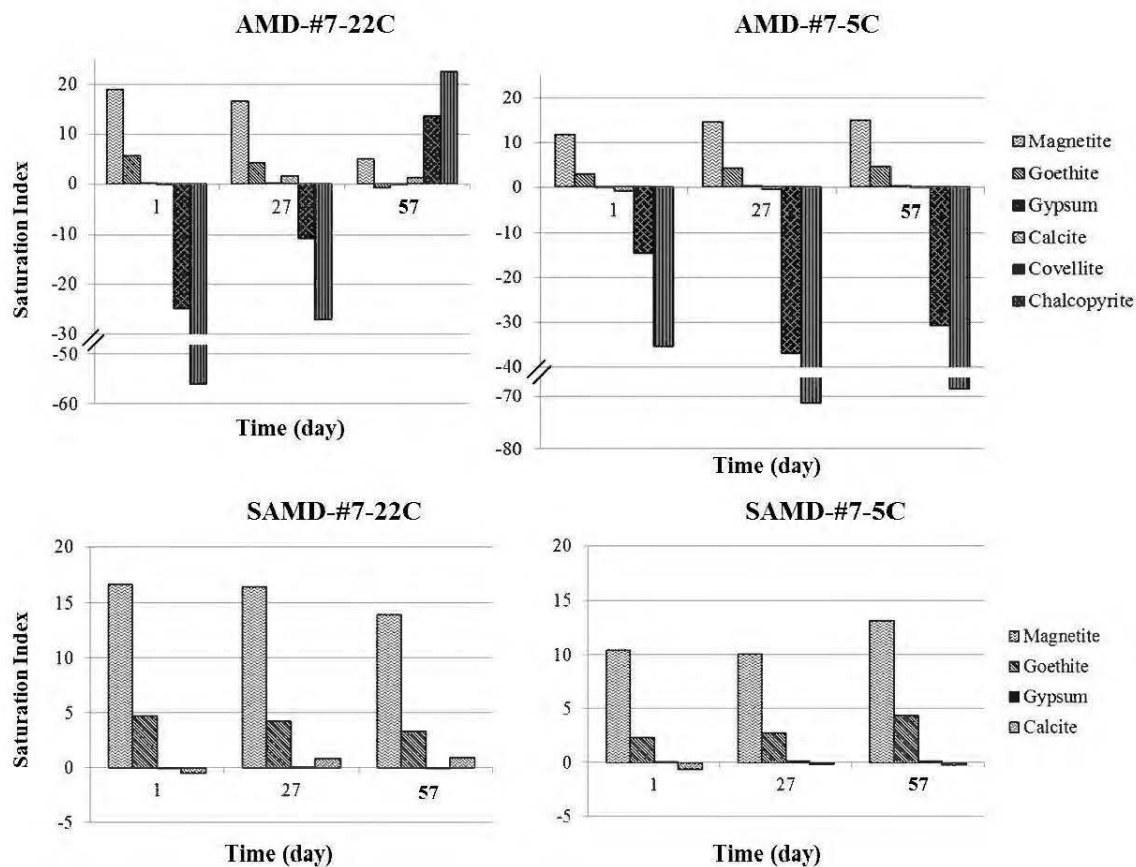


Figure A.5 Evolution of the saturation indices of some secondary minerals over the testing period for AMD reactors.

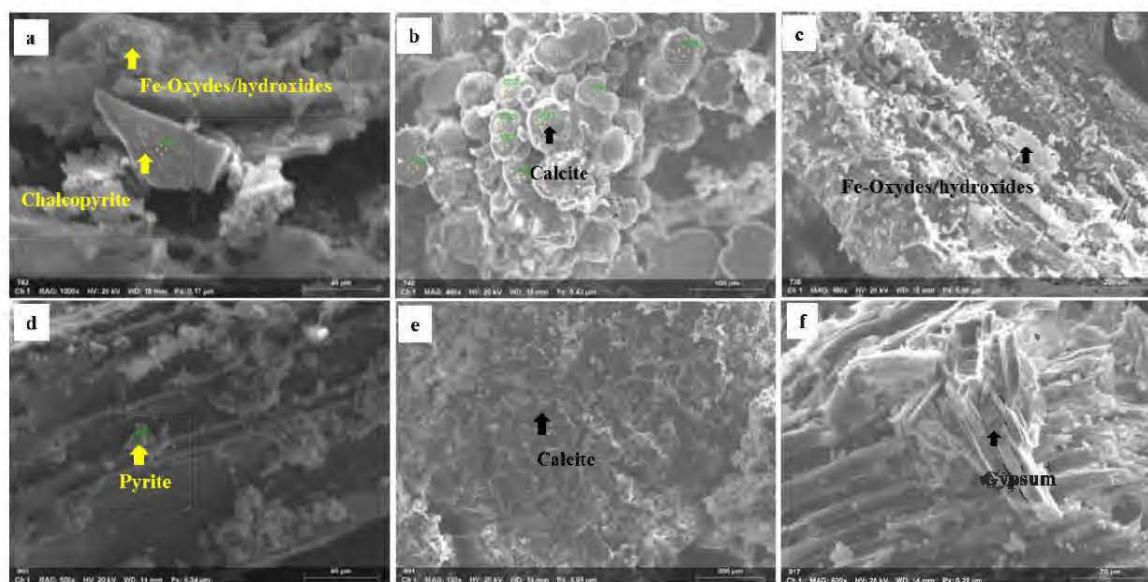


Figure A.6 SEM-EDS images of minerals observed in reactors NMD-#3-22C (a), NMD-#3-5C (b and c) AMD-#7-22C (d) and AMD-#7-5C (e and f).

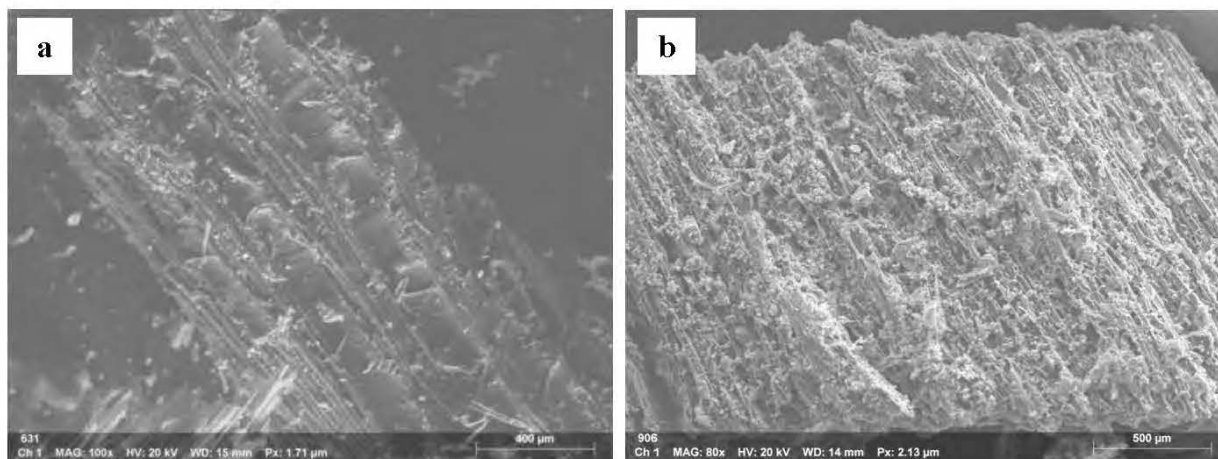


Figure A.7 SEM-EDS images of wood chips before (a) and after (b) the batch testing for reactor SAMD-#7-5C.

## ANNEXE B COMPLÉMENTS DE DONNÉES SUR LES ESSAIS EN COLONNES

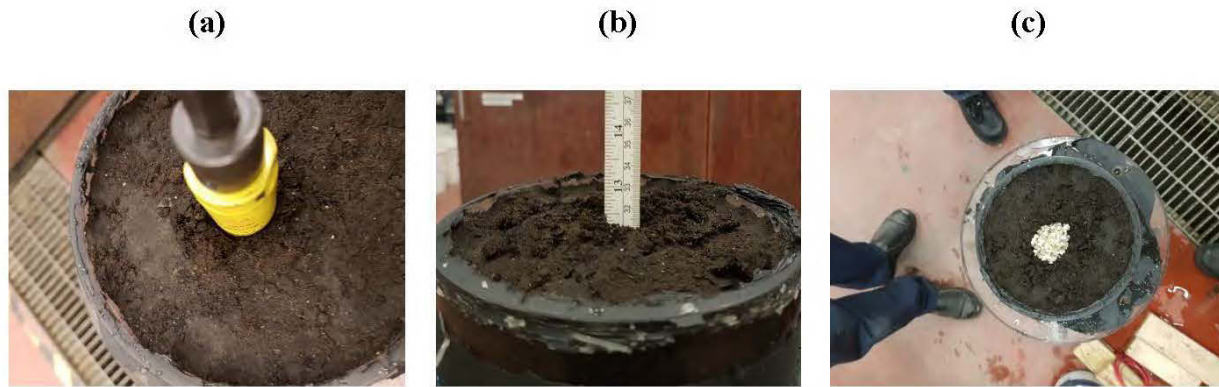


Figure B.1 Substitution of a portion of the reactive mixture by sand using the core drilling technique

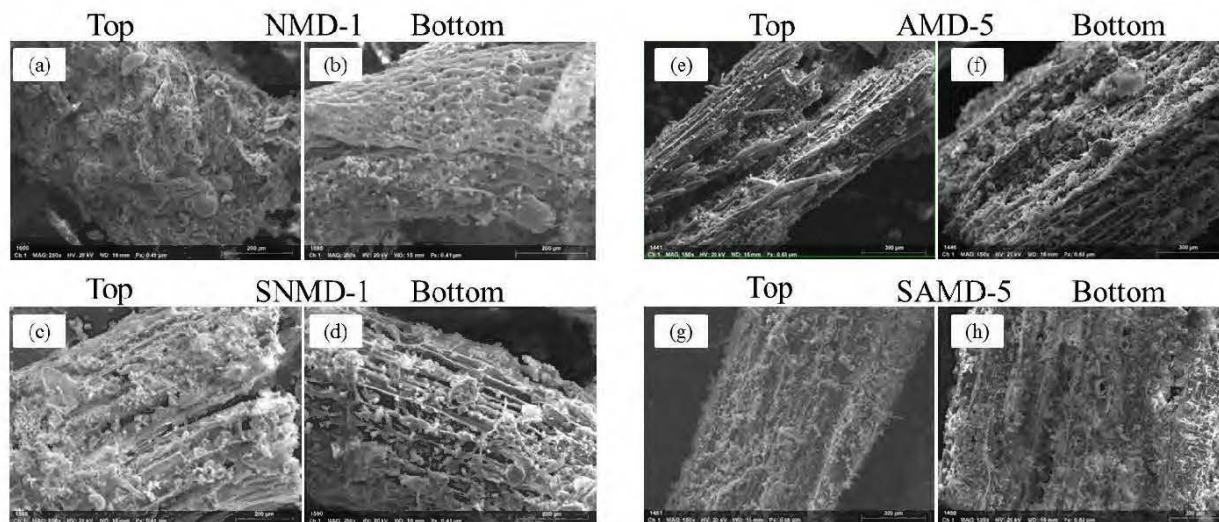


Figure B.2 SEM-EDS images of peat (a, b, c and d) and wood chips (e, f, g and h) at the top and bottom layers after the columns testing.

**ANNEXE C QUALITÉ DES DRAINAGES MINIERS LES PLUS  
CONTAMINÉS POUR LES 5 ANS DE SUIVI (2010-2014)**

Table C.1 Suivi de la qualité du DM réel (avant traitement) pour les points d'échantillonnages les plus contaminés sur le site Raglan pour la période de 2010 à 2014

Points	Paramètres	Min (mg/L)	Max (mg/L)	Moy (mg/L)	N	Écart type
DON-STÉRILE	Cu	0,581	97,55	26,15	30	89%
	Fe	5,9	1501	480,237		90%
	Ni	0,009	877	236,66		94%
	SO4	121	9433	3326		76%
KATN-STÉRILE	Cu	<LD	115	26,43	33	128%
	Fe	<LD	250	46,12		125%
	Ni	0,009	2700	403,28		143%
	SO4	65,5	8214	1493,77		115%
EL-MT-STÉRILE	Cu	<LD	7,016	1,3	35	137%
	Fe	<LD	295	61,025		136%
	Ni	0,0034	389	41,9		179%
	SO4	18,3	2867	552,4		127%
Z2-STÉRILE	Cu	<LD	11,91	3,33	23	111%
	Fe	0,01	1,5	0,215		103%
	Ni	1,45	87,17	29,67		85%
	SO4	24	1736	717,31		66%
PR-RESTAURE	Cu	<LD	4,55	0,814	36	107%
	Fe	0,01	57	4,829		187%
	Ni	0,39	87,17	20,42		88%
	SO4	42,6	3406	1332		83%

## ANNEXE D PERFORMANCE OF PASSIVE SYSTEMS FOR MINE DRAINAGE TREATMENT AT HIGH SALINITY AND LOW TEMPERATURE

### Introduction

Passive treatment systems are considered as an essential complementary approach for successful mine site reclamation (USEPA, 2014). Their addition to conventional reclamation techniques prevents or improves the control of acid mine drainage (AMD) and contaminated neutral drainage (CND).

A passive biochemical reactor (PBR) is an efficient technology for the treatment of slightly contaminated MD in temperate or semi-arid climates (Neculita et al., 2011; Vasquez et al., 2016). However, PBR performance is less documented in northern climates, characterized by low temperatures ( $<4^{\circ}\text{C}$ ) and often high salinities (up to 40 g/L). In general, low temperatures reduce the efficiency of MD treatment by decreasing the kinetics of biogeochemical processes. The rate of sulfate reduction by sulfate reducing bacteria (SRB) decreased by over 50% when the temperature dropped from  $16^{\circ}\text{C}$  to  $4^{\circ}\text{C}$  (Benner et al., 2002). To improve PBR efficiency at low temperature, the addition of easily degradable substrate such as methanol, ethanol, lactate, acetate or glucose into PBR mixtures has been attempted (Gould et al., 2012; Nielsen et al., 2017). However, in these cases, the treatment system became semi-active rather than passive due to the occasional addition of substrate and, thus, operation costs increased.

High salinity represents another challenge, in addition to low temperature. The main sources of salinity, which is an integrative measure of the major ions concentrations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{HCO}_3^-$ ) (Van Dam et al., 2014) are: (1) drainage water on mine sites (2) seawater intrusion at mines near the coasts, and (3) anthropogenic activities such as addition of de-icing agents (e.g.  $\text{CaCl}_2$ ) (Feng et al., 2014; Kaushal et al., 2005; Nordstrom et al., 2015). Depending on the nature and concentration of the major ion components of salinity, PBRs have shown a good efficiency for sulfate reduction under high salinity ( $>40$  g/L) at ambient and high temperature ( $70^{\circ}\text{C}$ ) (Vallero et al., 2005). At the same time, PBR effectiveness can decrease at high salinity due to the toxicity and osmotic stress on microorganisms, increases in metal solubility, as well as the competition of major ions with metals on sorption sites (Warrender and

Pearce, 2007). Depending on the reactive mixture used in PBRs, a successful treatment of saline groundwater in semi-arid conditions (at 15-30°C) has been reported for periods varying from 260 days to more than 1,200 days (Degens, 2012; Biermann et al., 2014).

Nevertheless, the combined effects of high salinity and low temperature on alkalinity production (and acidity treatment) as well as on metal removal by PBR treatment are poorly documented and require further research. Thus, the present work aims to comparatively evaluate the effect of these two parameters on AMD and CND treatment using PBRs in column testing.

## Methods

### Mine drainage quality and column reactive mixtures

In the present study, two types of MD (AMD and CND) with two different salinities (0 and 20 g/L) were tested (tab. D.1). The selection of AMD/CND chemistry was based on the compilation of surface water characterization data (pH, conductivity, sulfate and heavy metal concentrations) over 5 years of monitoring (2010-2014) for 2 sampling points at a nickel-copper mine located in a northern climate (average air temperature of -10.3°C).

Table D.1 MD quality used in PBR column reactors (all concentrations are in mg/L, except for pH)

Parameters	AMD	Saline AMD	CND	Saline CND	Salt used
pH	2.8-3.5	2.7-3.6	5.1-7.8	6.1-7.5	-
Fe <sup>2+</sup>	27 ±3.5	24.2 ±4.2	9.0 ±2.1	8.2 ±2.6	FeSO <sub>4</sub> •7H <sub>2</sub> O
Ni <sup>2+</sup>	49 ±3.7	40.8 ±5.1	28 ±3.4	24 ±4.9	NiSO <sub>4</sub> •6H <sub>2</sub> O
Cu <sup>2+</sup>	3.2 ±0.5	2.8 ±0.7	1.1 ±0.2	0.9 ±0.3	CuSO <sub>4</sub> •5H <sub>2</sub> O
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1612 ±121	1615 ±157	519 ±53	546 ±76	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Ca <sup>2+</sup>	-	19 000 ±1100	-	20 000 ±2500	CaCl <sub>2</sub>

Depending on the influent quality, columns were filled with two reactive mixtures (PBR#1 for AMD and PBR#2 for CND treatment) (tab. D.2). All mixtures were fully characterized, before

and after use (spent), and showed effective removal (>91%) of metals and sulfates during the treatment of highly contaminated MD in previous batch testing (Ben Ali et al., 2018).

Table D.2 Components and proportions of reactive mixture composition

Mixture	PBR#1	PBR#2
	(% dry weight)	
<b>Carbon sources and porous material</b>		
Wood chips / sawdust	48	0
Sphagnum peat moss	0	50
<b>Nitrogen sources</b>		
Leaf compost	10	20
<b>Neutralizing agent</b>		
Ash	30	20
<b>Structural agent</b>		
Sand	10	10
<b>Inoculum</b>		
Sludge from the Rouyn-Noranda	2	0
<b>WWTP*</b>		
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

\*WWTP: Wastewater treatment plant

### Column design and experimental set-up

A parametric study was performed to evaluate the effect of temperature and the salinity on sulfate reduction, metal removal, and acid neutralization. Experiments were performed with eight 11 L PBR columns (14 cm in diameter and 70 cm in height) for 8 months. Two types of MD (AMD and CND) with two different salinities (0 and 20 g/L) were tested at ambient temperature ( $22 \pm 0.5^\circ\text{C}$ ) during the first 3 months. The reactors were then transferred to a cold room at low temperature ( $5 \pm 1^\circ\text{C}$ ) for 5 months. Columns were operated at a HRT of 0.5 and 1 day for CND, and 2.5 and 5 days for AMD with vertically upward flow (fig. D.1). For simplicity, columns were named according to the quality of the MD to be treated and the selected HRT (e.g., for saline AMD treatment with HRT of 2.5 days, column name is SAMD-2.5).



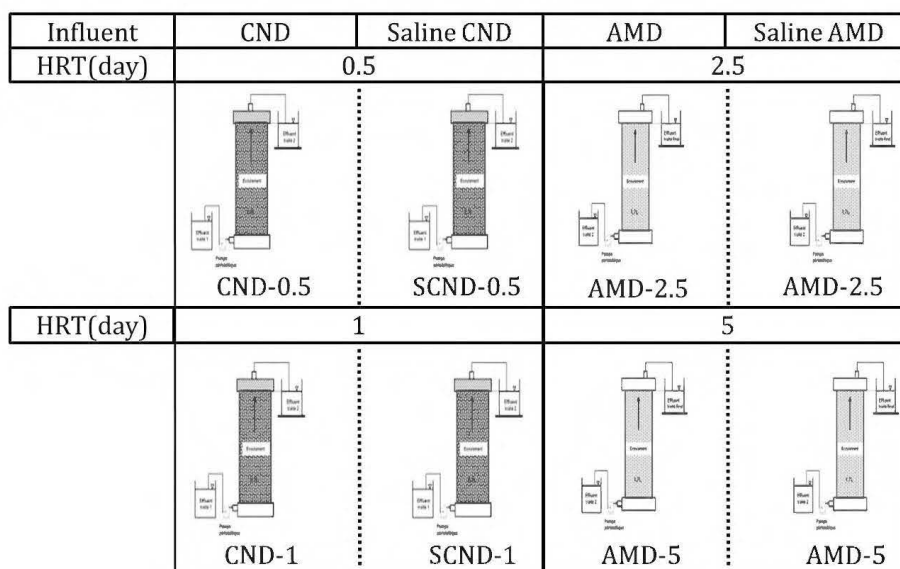


Figure D.1 Laboratory schematic representation of PBR column treatment scenarios

In each column, the mixture was placed between two layers of gravel ( $\approx 5$  cm) and fine-mesh geotextiles, at the top and bottom, prior to being covered. All PBRs were saturated with the appropriate synthetic MD (tab. D.2). Prior to starting the continuous feed of the columns, only the PBRs that treated acidic influent (AMD/SAMD) were incubated at room temperature for 1 week. Columns were fed with synthetic MD prepared weekly using peristaltic pumps (Masterflex).

### Water sampling and analysis

Effluent water quality was monitored by weekly sampling and analysis of the physicochemical parameters, including pH, redox potential (ORP), alkalinity, acidity, sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) and total metals. The pH and ORP were measured with an Orion Triode sensor coupled with a Benchtop pH/ISE Meter Orion model 920 (relative precision  $\pm 0.01$  pH) and with a Pt/Ag/AgCl sensor linked to a Benchtop pH/ISE Meter Orion 920 (relative precision  $\pm 0.1$  mV), respectively. The alkalinity and acidity were obtained by titration on non-filtered samples with a Metrohm Binkmann, 716 DMS Titrino titrator (APHA, 2012) (relative precision of 1 mg  $\text{CaCO}_3/\text{L}$ ). Filtered samples (with a  $0.45 \mu\text{m}$  filter) used to quantify metal content were acidified with 2% (v/v) of nitric acid (70%) before analysis. The techniques used to analyze metal concentrations were Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES; Perkin Elmer 3000 DV) and Inductively Coupled Plasma-Atomic Mass Spectrometry (ICP-MS; Agilent 7700X ICP-MS) for the non-saline and saline MD, respectively.



## Results and discussion

The results will be discussed according to evolution of the treated water chemistry: 1) first period: 0-95 days, and 2) second period: 96-240 days, while highlighting the effect of temperature and salinity, as well as in combination for the treatment of each level of MD quality.

### Influence of temperature on MD treatment

During the first period (0-95 days-22°C), pH increased from 5.5–6.2 to 6.4–8.2 in all CND columns which was essentially maintained when the temperature was decreased (to 5°C) during the second treatment period (96-240 days). For the AMD columns, pH increased from 2.8-3.5 to 7.3-8.4 at room temperature and then slightly decreased at 5°C (6.8-7.9). Oxidizing conditions (ORP between 200 and 414 mV) were found in the CND columns with low HRTs (0.5 and 1 day) at both temperatures. Nevertheless, for the AMD columns with HRTs (2.5 and 5 days), anoxic conditions were noted (ORP from 200 to -400 mV) for 0–95 days, at room temperature, in contrast to the low temperature where slightly oxidizing conditions were maintained (>80 mV) (fig. D.2). These findings were usually related to the lower HRTs used for CND treatment compared to AMD. Alkalinity increased from 0-20 to over 200 and 700 mg CaCO<sub>3</sub> /L, for CND and AMD columns, respectively, at room temperature. However, alkalinity decreased significantly at low temperature to reach 100 mg CaCO<sub>3</sub> /L (fig. D.2). These findings are consistent with the evolution of acidity removal (results not shown). For SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> removal, the results showed a release during the first three days, for both CND and AMD columns. A low removal efficiency (<27%) was noted for CND columns, regardless of the temperature and the HRT, as an indication of limited microbial reduction. However, for AMD reactors, better removal efficiencies were observed at room temperature, especially for AMD-5 (25-100%), contrary to low temperature, where efficiency decreased to <10%. One explication could be related to the low microbial activity at low temperature. For metal removal (Cu, Ni and Fe), results showed that, unlike copper which was efficiently removed (80%-99%) during the first and second periods, Fe and Ni removal was a function of HRT and temperature. Higher metal removal was found with 1-day HRT for the CND columns. More than 99% of Ni was removed in CND-1 at room temperature relative to 70% at 5°C. However, Fe removal was maintained at >95% for CND-1, regardless of the temperature. In the AMD columns, metal removal was higher at room temperature (>97%) and was independent of HRT. Efficiency dropped to 80% for Fe and remained high for Ni at 5°C

for AMD-5. It is worth noting that higher HRTs (1 day for CND and 5 days for AMD) showed better results for all parameters.

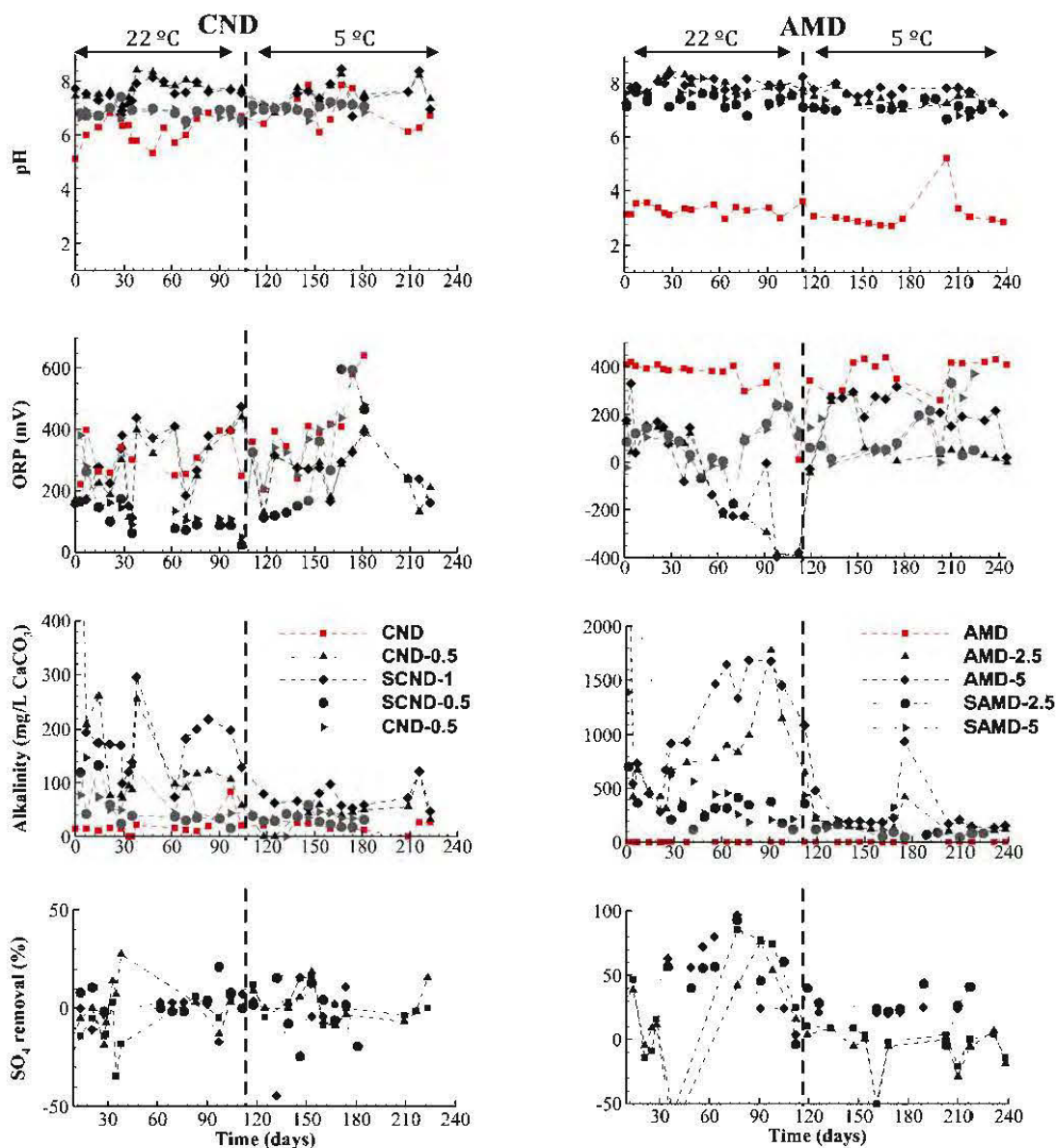


Figure D.2 Evolution of pH, ORP, alkalinity and  $\text{SO}_4^{2-}$  removal during CND/AMD treatment in column reactors

### Influence of salinity on MD treatment

The effect of increased salinity will be highlighted only for the first period (0-95 days-22°C) during which time the pH and ORP showed similar evolution to non-saline CND and AMD columns. However, produced alkalinity was three times less. For  $\text{SO}_4^{2-}$  removal only from saline

AMD, efficiency significantly increased at room temperature (from 25% to 100% for AMD-5). This can be explained by sulfate microbial reduction, in addition to precipitation, especially of gypsum ( $\text{CaSO}_4$ ), the formation of which is favored at sulfate and calcium concentrations greater than 1500 mg/L and 500 mg/L, respectively (Fernando et al., 2018). Metal removal from SCND-1 also showed less efficiency compared to CND-1 (65 and 70 % for Ni and Fe, respectively) at room temperature. This could be explained by the competition of major ions (especially  $\text{Ca}^{2+}$ ) with metals on the sorption sites (Warrender and Pearce, 2007). For the AMD columns, salinity has practically no effect on metal removal efficiencies which were even higher than 95% for AMD-5.

### **Combined effect of low temperature and high salinity on MD treatment**

The evolution of the measured physicochemical parameters (pH, ORP, acidity and alkalinity) in the CND and AMD columns at low temperature and high salinity (96-240 days) were similar to non-saline MD over the same period. For  $\text{SO}_4^{2-}$  removal, no significant variation was noted for CND, but for AMD,  $\text{SO}_4$  removal decreased significantly for SAMD-5 (<40%) and was even absent for AMD-5. This confirms that mineral precipitation takes over in the absence of any microbial activity. At low temperature, Ni, Fe and Cu removal did not change for SCND-1, whereas for SAMD-5 metal removal decreased to 74% and 80% for Ni and Fe, respectively.

### **Conclusion**

The objective of the study was to evaluate the influence of temperature (22°C and 5°C) and salinity (0 g/L and 20 g/L as  $\text{CaCl}_2$ ) on the performance of PBR in mine drainage (AMD and CND) treatment. Eight PBR columns were tested either at 2.5 and 5 days of HRT (for AMD) or 0.5 and 1 day of HRT (for CND), for 8 months. Results showed that, at room temperature, acidity neutralization and metal removal efficiency were maintained for saline/non-saline CND and AMD for more than 90 days, at HRTs of 0.5 and 2.5 days, respectively. However, better efficiency was found at a HRT of 1 day and 5 days for Ni, Cu, Fe and  $\text{SO}_4^{2-}$  removal from CND and AMD, respectively. At low temperature, metal removal efficiency decreased especially for Ni from 99% to 36% and 66% for the CND and the AMD, respectively. In addition, whatever MD quality (CND vs AMD, saline vs non saline), biological sulfate reduction was severely hampered under low temperature. The simultaneous effect of low temperature and high salinity decreased the performance of the treatment system, especially when used to treat AMD.

Moreover, metal and sulfate removal mechanisms depend on MD quality. In fact, sorption could be the main mechanism for CND treatment, while precipitation as oxy-hydroxides, carbonates or sulfides and co-precipitation with iron oxy-hydroxides could be the main ones for AMD treatment with PBR. Nonetheless, a physicochemical (e.g. digestion and metal content analysis) and mineralogical (e.g. scanning electron microscope and X-ray diffraction) characterization of the post treatment solids would allow a better understanding of the treatment mechanisms.

### **Acknowledgements**

This research was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), the Canada Research Chairs Program, the Fonds de Recherche du Québec - Nature et Technologies (FRQNT, Québec's Research Funds – Nature and Technologies), and the partners of the Research Institute on Mines and Environment (RIME-UQAT- Polytechnique): Agnico Eagle, Canadian Malartic Mine, Iamgold Corporation, Raglan Mine Glencore and Rio Tinto.

## References

- 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
- Ben Ali HE, Neculita CM, Maqsoud A, Molson JW, Zagury GJ (2018) Efficiency of batch biochemical reactors for mine drainage treatment at low temperature and high salinity. *Appl Geochem* (submitted).
- Benner SG, Blowes DW, Ptacek CJ, Mayer KU (2002) Rates of sulfate reduction and metal sulfide precipitation in a permeable reactive barrier. *Appl Geochem* 17(3): 301-320.
- Biermann V., Lillicrap AM, Magana C, Price B, Bell RW, Oldham CE (2014) Applicability of passive compost bioreactors for treatment of extremely acidic and saline waters in semi-arid climates. *Water Res* 55: 83-94.
- Degens BP (2012) Performance of pilot-scale sulfate-reducing bioreactors treating acidic saline water under semi-arid conditions. *Water Air Soil Pollut* 223(2): 801-818.
- Feng Q, Li T, Qian B, Zhou L, Gao B, Yuan T (2014) Chemical characteristics and utilization of coal mine drainage in China. *Mine Water Environ* 33(3): 276-286.
- Fernando WAM, Ilankoon IMSK, Syed TH, Yellishetty M (2018) Challenges and opportunities in the removal of sulphate ions in contaminated mine water: A review. *Miner Eng* 117: 74-90.
- Gould WD, Cameron R, Morin L, Bédard P, Lortie L (2012) Effect of lactate/acetate and glucose amendments on low temperature performance of anaerobic bioreactors treating simulated mine drainage. Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD), Ottawa, Canada.
- Kaushal SS, Groffman PM, Likens GE, Belt KT, Stack WP, Kelly VR, Band LE, Fisher GT (2005) Increased salinization of fresh water in the northeastern United States. *Proc Natl Acad Sci USA* 102: 13517-13520.

- Neculita CM, Yim GJ, Lee G, Ji SW, Jung JW, Park HS, Song H (2011) Comparative effectiveness of mixed organic substrates to mushroom compost for treatment of mine drainage in passive bioreactors. *Chemosphere* 83(1): 76-82.
- Nielsen G, Janin A, Coudert L, Blais JF, Mercier G (2017) Performance of sulfate-reducing passive bioreactors for the removal of Cd and Zn from mine drainage in a cold climate. *Mine Water Environ* 37(1): 42-55.
- Nordstrom DK, Blowes DW, Ptacek CJ (2015) Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update. *Appl Geochem* 57: 3-16.
- Oren A (2011) Thermodynamic limits to microbial life at high salt concentrations. *Environ Microbiol* 13(8): 1908-1923.
- Song H, Yim GJ, Ji SW, Nam IH, Neculita CM, Lee G (2012) Performance of mixed organic substrates during treatment of acidic and moderate mine drainage in column bioreactors. *J Environ Eng* 138(10): 1077-1084.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency) (2014) Reference guide to treatment technologies for mining-influenced water. EPA 542-R-14-001, 94p.
- Vallero MV, Lettinga G, Lens PN (2005) High rate sulfate reduction in a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBaR) at high salinity. *J Membr Sci* 253(1-2): 217-232.
- Van Dam RA, Harford AJ, Lunn SA, Gagnon MM (2014) Identifying the cause of toxicity of a saline mine water. *Plos ONE* 9(9): e106857.
- Vasquez Y, Escobar MC, Neculita CM, Arbeli Z, Roldan F (2016) Selection of reactive mixture for biochemical passive treatment of acid mine drainage. *Environ Earth Sci* 75(7): 576.
- Warrender R, Pearce NJ (2007) Remediation of circum-neutral, low-iron waters by permeable reactive media. Proceedings of the International Mine Water Association (IMWA) Symposium, Cagliari, Italy.

## **ANNEXE E PROTOCOLE MONTAGE DES ESSAIS EN BATCH**

**Département, Institut de recherche Mines et Environnement (IRME)**

**Université du Québec à Abitibi- Témiscamingue (UQAT)**

Mots clés : Batch, Drainage minier acide, Drainage minier neutre, Traitement passif

## SANTE, SECURITE ET HYGIENE AU LABORATOIRE

*Tiré du Document de synthèse de santé et sécurité au laboratoire de l'URSTM*

*(Mai 2010)*

### Règlements et directives en bref

1. **L'accès au laboratoire** : Heure d'opération : 8h à 17h, du Lundi au vendredi
2. **On ne doit pas travailler seul en laboratoire** : avertir de sa présence et de son départ aux personnes présentes au laboratoire. Signaler le 2911 en cas d'urgence ou d'accident.
3. **Planification du travail de laboratoire** : Planifier l'utilisation de l'équipement de travail. Consulter la fiche signalétique avant utilisation de produits.
4. **Tenue vestimentaire** : **Utiliser l'équipement de protection prévue (obligatoire)**: gants, lunettes, sarrau. Port de lentilles cornéennes (verres de contact) interdites, bijoux, coiffures ou autres ornements encombrants. Les jambes et les pieds doivent être protégés.
5. **S'abstenir de boire, de manger et de fumer dans le laboratoire.**
6. **Laisser les objets personnels, y compris nourriture et boisson à l'extérieur.**
7. **Les vêtements de protection doivent demeurer à l'intérieur du laboratoire**
8. **Signaler tout accident ou déversement (même) mineur au responsable le plus près.**
9. **Les rebuts doivent être jetés dans les contenants à usage spécifique** : verre brisé irrécupérable dans le local de chimie D113.5 et près de hotte de chimie D-013. Les produits chimiques à éliminer doivent être versés dans les contenants appropriés. Ne pas laisser les produits chimiques dans la verrerie après utilisation ; rincer avec le solvant approprié et jeter les résidus dans les contenants appropriés.
10. **Il est interdit de pipeter avec la bouche** : toujours utiliser des propipettes.
11. **Les cylindres de gaz doivent toujours être bien fixés** : inspecter et fixer tous les cylindres de gaz comprimé.
12. **Tout récipient contenant un produit chimique doit être identifié** : nom du produit, formule chimique, concentration, nom de l'utilisateur, mention appropriée (inflammable, acide toxique etc...), date de réception.
13. **Les montages en opération laissés sans surveillance doivent être identifiés au nom de leur utilisateur.**
14. **Ranger son poste de travail, éteindre les appareils et bien se laver les mains avant de quitter le laboratoire.**
15. **Il est obligatoire d'avoir suivi une formation avant d'utiliser les instruments**

### Contexte

Les bioréacteurs passif sulfato-réducteur (BPSR) représentent une alternative durable, qui est très utilisée en climat tempéré ou semi-aride pour le traitement du drainage minier neutre (DMN) ou



du drainage minier acide (DMA) moyennement contaminé (concentration en Fer <500 mg/L) (Aubertin et al., 2011; Neculita et al., 2007).

De plus, l'incorporation du fer zéro valent (FZV) dans les BPSR peut améliorer l'enlèvement des métaux grâce à ses propriétés réductrices et ses capacités de sorption.

Les connaissances de ses performances en termes d'efficacité ont été moins étudiées en climat nordique, milieu où il s'agit à la fois d'une faible température (<4°C) et une forte salinité (>30 g/L).

### **Objectifs**

- **Objectif principal**
  - Tester l'efficacité de trois mélanges réactifs pour traiter le drainage minier (DM) (c'est-à-dire le DMN et le DMA) à forte salinité et à faible température.
- **Objectifs spécifiques**

### **Essai 1**

Tester comparativement l'efficacité du traitement du DMN/DMA **à la température du laboratoire avec deux salinités différentes et via 3 mélanges réactifs**. Un choix sera effectué à la fin pour le mélange qui présentera la meilleure efficacité (l'enlèvement des métaux et des sulfates et/ou l'augmentation du pH).

### **Essai 2**

Dépendamment des résultats obtenus dans les premiers essais, le mélange réactif le plus efficace pour le traitement de chaque DM sera testé à une température de 0-4°C.

### **Démarches du travail**

Le travail doit se dérouler selon les étapes de préparation et de réalisation suivantes :

Étape 1 : Se procurer des matériaux, matériels et réactifs nécessaires

Étape 2 : Constituer les mélanges

Étape 3 : Préparer le DMA/DMN

Étape 4 : Monter les batch

Étape 5 : Mesurer les paramètres

Étape 6 : Collecter les données

**Important** : Tout matériel de laboratoire utilisé au cours des essais sera nettoyé avec un détergent sans phosphate, trempé dans 10% (v/v) d'acide nitrique pendant 24 h, puis dans l'eau distillée, et enfin rincée trois fois avec de l'eau deionisée.

### **Matériels et réactifs nécessaires**

- **Matériel pour la préparation des drainages minier synthétique** :
  - Balances de 0,01 g et de 0,0001g de précision (préalablement calibrées)
  - Volume nécessaire = 6 x 600 mL = 3,6 L + volume pour les analyses (81-83 mL pour chaque analyse) + volume perdu pendant la filtration du DMA. Alors, on fait 5 L pour chaque DM pour la simplicité.
  - Ballons volumétriques de 2000 mL
  - 4 Erlenmeyers de 500 mL
  - 5500 mg calcaire (CaCO<sub>3</sub>)
  - 150g de CaCl<sub>2</sub> (par semaine d'analyse)
  - Barreaux magnétiques
  - Bêchers 100 mL
  - Coupelles en plastique jetables (38/25 mm et 63,3/127 mm)
  - Entonnoir (60-80 mm d'ouverture avec 3-10mm d'embouts)
  - Fioles de 500 mL, 1000 mL
  - Micropipette avec embouts (0,1 µL- 10 mL)
  - Papier filtre de 0,45 µm
  - Plat magnétique
  - Pissette
  - Seringues jaugées en plastiques (volume 10 mL, 20 mL)
  - Spatule, cuillère
- **Matériel pour la préparation des mélanges réactifs** :
  - Récipient en verre PYREX (1 L)
  - Spatule métallique
  - Coupelle en plastique
  - Balance de 0,01 g de précision (préalablement calibrées)

- Bécher de 500 mL
- 12 Pots (Mason) de 1 L
- Eprouvette de 250 mL
- 12 Sacs en plastique
- **Matériel pour l'échantillonnage :**
  - Seringues en plastique de 3 mL, 10 mL, 20 mL et 25 mL
  - Filtres de 0,45  $\mu\text{m}$
- **Matériel pour les analyses :**
  - pH-mètre Orion model 920 (capable de mesurer le pH, le potentiel d'oxydo-réduction (Eh) et la T°)
  - ICP-AES
  - Kit HACH DR/2010
- **Matériaux**
  - FZV (200 mesh)
  - Cendre de bois
  - Copeaux de bois
  - Sable
  - Boues
- **Réactifs**
  - Acide nitrique,  $\text{HNO}_3$  10%
  - Carbonate de calcium,  $\text{CaCO}_3$
  - Sulfate de cuivre (II) pentahydraté  $\text{CuSO}_4 \bullet 5\text{H}_2\text{O}$
  - Sulfate de fer (II) heptahydraté  $\text{FeSO}_4 \bullet 7\text{H}_2\text{O}$
  - Sulfate de nickel  $\text{NiSO}_4 \bullet 6\text{H}_2\text{O}$
  - Sulfate de sodium décahydraté  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \bullet 10\text{H}_2\text{O}$

### **Constitution des mélanges**

Trois mélanges réactifs seront préparés avec les proportions indiquées dans le tableau E.1 pour le DMN et le tableau E.2 pour le DMA. Les mêmes mélanges seront testés avec du DMA et du DMN salins (ce qui donne 12 mélanges au total). Les mélanges seront préparés de telle sorte à avoir une masse totale de 200 g.

Tableau E.1 Composition des mélanges réactifs pour le DMN (% masse sèche)

<b>Boues (%)</b>	2	2	2
<b>Cendres de bois (%)</b>	2	2	2
<b>(80% Copeaux de bois + 20% sciure) (%)</b>	30	50	80
<b>Sable/Gravier (%)</b>	66	46	16

Tableau E.2 Composition des mélanges réactifs pour le DMA (% masse sèche)

<b>Boues (%)</b>	2	2	2
<b>FZV (%)</b>	10	0	0
<b>Cendres de bois (%)</b>	10	10	10
<b>(80% Copeaux de bois + 20% sciure) (%)</b>	30	30	60
<b>Sable/Gravier (%)</b>	48	58	28

Les composants seront ensuite mélangés à l'aide d'une spatule dans un bac pour bien homogénéiser (un bac par mélange).

### **Préparation du DMN/DMA synthétique**

La préparation du DMN/DMA sera effectuée en deux étapes et prendra 2 jours:

- **Jour 1 : Préparation de l'eau saturée en  $\text{CaCO}_3$  (Zagury et al., 2006)**

Dans le but d'augmenter la capacité tampon (carbonate) de l'eau utilisée, 6500 mg de  $\text{CaCO}_3$  seront introduits dans 13 L d'eau desionisée de la manière suivante :

- Mettre initialement la quantité de  $\text{CaCO}_3$  dans 2L d'eau desionisée, puis mélanger pendant 5 min.

- Introduire cette solution dans une chaudière de 20L contenant au préalable 11L d'eau desionisée.
- Mélanger la solution pendant 24h
- Laisser s'équilibrer avec l'atmosphère
- Filtrer à 0,45 µm
- **Jour 2 : Ajout des métaux et des sulfates**
- Ajouter la quantité des métaux et des sulfates indiquée dans le tableau E.3 pour préparer 2 solutions à un volume de 6L chacun.
- Faire la même chose pour la préparation du DMA en utilisant le tableau E.4
- Mélanger la solution pendant 24h
- Filtrer la solution préparée à 0,45 µm et mettre dans une bouteille bouchée
- La solution doit être conservée à 4°C avant utilisation et renouvelée chaque semaine.

Table E.3 Préparation du DMN synthétique

Composé	Sel utilisé	Concentration cible (mg/L)	Concentration cible (g/L)	Masse moléculaire (g/mol)	Masse à ajouter par L de solution (g)	Masse à ajouter par 6L de solution (g)		
Fe	FeSO <sub>4</sub> •7H <sub>2</sub> O	60	0,060	278,01	0,30	1,79		
Ni	NiCl <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O	40	0,041	237,7	0,18	1,07		
Cu	CuSO <sub>4</sub> •5H <sub>2</sub> O	3	0,003	249,68	0,0118	0,07	SO <sub>4</sub> résultant (mg/L)	107,73
SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1350	1,332	142,04	1,74	10,44		
pH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /NaOH 1N							

Table E.4 Préparation du DMA synthétique

Composé	Sel utilisé	Concentration cible (mg/L)	Concentration cible (g/L)	Masse moléculaire (g/mol)	Masse à ajouter par L de solution (g)	Masse à ajouter par 6L de solution (g)		
Fe	FeSO <sub>4</sub> •7H <sub>2</sub> O	480	0,48	278,01	2,3893	14,3361		
Ni	NiCl <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O	400	0,40	237,7	1,62	9,72		
Cu	CuSO <sub>4</sub> •5H <sub>2</sub> O	30	0,03	249,68	0,11	0,70	SO <sub>4</sub> résultant (mg/L)	870,93
SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3350	3,35	142,04	3,66	22,00		
pH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /NaOH 1N							

*Pour le DM salin, 25 g/L de NaCl sera ajouté avec les produits chimiques lors de la préparation.*

## Montage du batch

- Peser 200g de chaque mélange constitué et mettre chaque mélange pesé dans quatre contenants en verre de 1L (Pot Mason) (Fig. E.1).
- Ajouter 800 mL du DM synthétique dans chaque récipient pour avoir un ratio solide : liquide de 1:4 (Neculita et al., 2008)
- Fermer le récipient puis secouer vigoureusement pour mettre en contact le DMA et le mélange réactif

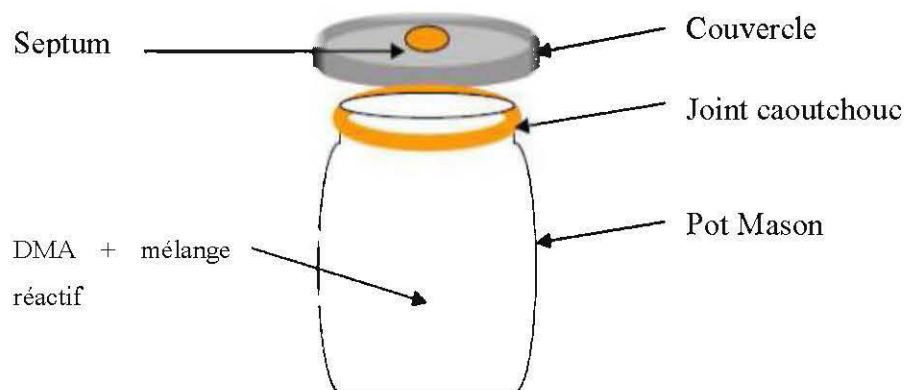


Figure E.1 . Schéma d'un dispositif pour un essai batch (adapté de Genty et al., 2008)

- Ne pas oublier d'étiqueter
- Procéder de la même manière pour chaque cas présenté dans le tableau E.1

## Analyse et suivi des essais

### 1. Avant le traitement

#### a. Échantillonnage avant traitement

- Prélever un échantillon de chaque DM préparé avant le traitement pour l'analyse du pH, Eh, conductivité, OD, alcalinité, acidité,  $Fe^{2+}$ , métaux totaux et sulfates.

#### b. Mélanges réactifs

- Pour chaque mélange réactif décrit dans les tableaux E.1 et E.2, effectuer une mesure du pH, Eh, conductivité et oxygène dissous (OD) des lixiviats.

### 2. Suivi de l'opération

- Après avoir monté les batch, secouer les réacteurs.
- Laisser se reposer les réacteurs pendant 2 heures, puis mesurer le pH, Eh, conductivité, oxygène dissous (OD) directement dans les batch.
- Procéder au prélèvement d'échantillon liquide
  - Cas du DMA :
    - 1 mL pour l'analyse du  $\text{Fe}_{\text{tot}}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et les sulfates (dilution 100 fois)
    - 20-40 mL pour l'alcalinité et l'acidité
    - 15 mL pour analyse des métaux totaux
  - Cas du DMN :
    - 1 mL pour analyser les sulfates (dilution 100 fois)
    - 2 mL pour analyser le  $\text{Fe}_{\text{tot}}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  (dilution 20 fois)
    - 20 mL pour l'alcalinité
    - 15 mL pour analyse des métaux totaux

**Note-** Pour chaque volume d'effluent prélevé dans les batch, remplacer le par le DM frais approprié.

Les fréquences des analyses/tests sont illustrées dans les tableaux E.5 et E.6.

### **3. Procédures d'analyses**

- **pH, Eh, OD et conductivité pour des échantillons liquides**
  - Se munir d'un pH-mètre capable de mesurer le pH, Eh et la température (par exemple un appareil pH-mètre / mV / thermomètre de marque Orion model 920 de précision +/- 0.01 pH et muni d'un senseur Pt/ Ag/ AgCl de précision relative +/- 0.2 mV) et d'un conductimètre capable de mesurer une conductivité entre 0– 1999 $\mu\text{S}$  avec une précision de +/- 1%
  - Ne pas oublier de calibrer les appareils avant chaque utilisation
  - Plonger la sonde de pH-mètre dans l'échantillon, remuer et prendre les mesures lorsque la valeur est à peu près stable
  - Mesurer ensuite la conductivité en plongeant la sonde du conductimètre dans l'échantillon liquide, puis lire la valeur obtenue
- **Métaux totaux**
  - Avant l'analyse des métaux totaux, acidifier l'échantillon comme suit :

- Pour toute l'opération, travailler sous la hotte.
- Porter des gants, un sarrau et des lunettes.
- Préparer les matériels
  - Préparer le nécessaire à filtration : seringues de 20 mL et filtres à seringue (0,45  $\mu\text{m}$ ), pipette automatique de capacité 20-200  $\mu\text{L}$
  - Préparer les fioles volumétriques de 10 mL.
- Verser de l'acide nitrique concentré ( $\text{HNO}_3$ ) dans un bécher.
- Préparer une pipette automatique de capacité 20-200  $\mu\text{L}$  et ajuster le volume à 200  $\mu\text{L}$ .
- Préparer des tubes à ICP en indiquant les informations suivantes :
  - Nom de l'échantillon (avec référence à vous ou votre projet)
  - Date de prélèvement
  - La mention : « 2%  $\text{HNO}_3$  »
- Procéder à l'acidification
  - 1) Prélever 15 mL de l'échantillon à l'aide de la seringue.
  - 2) Installer le filtre à seringue.
  - 3) Filtrer quelques millilitres d'échantillon directement dans la fiole volumétrique de 10 mL
  - 4) Rincer la fiole et jeter le filtrat.
  - 5) Répéter les étapes 3 et 4.
  - 6) Filtrer environ 8 mL directement dans la fiole volumétrique de 10 mL rincée.
  - 7) Placer la seringue et le filtre contenant l'échantillon de côté.
  - 8) Ajouter 200  $\mu\text{L}$  d'acide nitrique concentré à la fiole.
  - 9) Filtrer directement dans la fiole suffisamment d'échantillon pour apporter le mélange au trait de jauge de la fiole volumétrique.
  - 10) Placer le capuchon sur la fiole et agiter en maintenant le bouchon enfoncé.
  - 11) Transférer le contenu de la fiole volumétrique dans le tube à ICP préalablement identifié.



- Rangement
  - Jeter la pointe utilisée de la pipette dans la poubelle à verre brisé.
  - Vider l'excédent d'acide nitrique dans la bouteille d'origine.
  - Sous la hotte, rincer le bécher utilisé pour l'acide nitrique avec un peu d'eau et vider cette solution de rinçage dans les déchets acides.
  - Nettoyer ensuite toute la verrerie utilisée :
  - Rincer 3 fois à l'eau du robinet.
  - Rincer 3 fois à l'eau déminéralisée.
  - Replacer la verrerie dans les armoires.
  - Placer les tubes à échantillons dans la boîte « Lixiviats à analyser » du local de l'ICP (D-113.5).
  - Ranger les tubes vierges aux côtés de la boîte « Lixiviats à analyser ».
  - Ranger la pipette automatique dans le portoir du local de l'ICP.
- **Analyse de l'alcalinité et l'acidité à l'aide d'un métrohm type Binkmann, 716 DMS Trinitro avec le logiciel version 3.0. (Fig. E.2)**
  - Prélever un échantillon de 20 mL non filtré et mettre dans un bécher
  - Procéder à l'analyse de l'alcalinité comme suit :
  - Presser sur le bouton START
  - Ouvrir le bouchon de l'électrode ;
  - Allumer la base pour l'agitation magnétique de l'échantillon liquide ;
  - Standardiser le pH-mètre (Mode CAL):
    - Introduire le Tampon 1 (7.0), START
    - Température d'étalonnage, ENTER
    - Taper valeur du tampon 1, ENTER
    - Introduire le tampon 2 (4.0), ENTER
    - Vérifier les valeurs des tampons en mode MEAS/HOLD
  - Choisir la méthode de titration à point final 4.3. DOWNLOAD.
  - Choisir le réactif H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,002N
  - Plonger la sonde de mesure dans le bécher contenant l'échantillon et procéder à l'analyse.
  - Lire « A »

- o Calculer l'alcalinité

$$\text{Alcalinité (mg CaCO}_3\text{/L)} = \frac{A \times N \times 50000}{\text{mL d'échantillon}}$$

avec : A : mL d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  ;  
N: normalité d' $\text{H}_2\text{SO}_4$

- Ensuite prélever un échantillon de 20 mL non filtré et mesurer l'acidité
  - o Changer le haut de l'appareil contenant la bouteille contenant le  $\text{H}_2\text{SO}_4$  par celui contenant la bouteille avec du NaOH à 0,1N
  - o Choisir la méthode de titration à point final 8,3
  - o Plonger la sonde de mesure dans le béccher contenant l'échantillon et procéder à l'analyse.
  - o Calculer l'acidité
    - Lire ensuite « A »
    - Procéder au calcul comme indiqué ci-dessus :

➤ Si pH <4

$$\text{Acidité (mg CaCO}_3\text{/L)} = \frac{A \times N \times 50000}{\text{mL d'échantillon}}$$

avec : A : mL de NaOH ;  
N: normalité de NaOH

- Si pH >4, la machine rajouter à l'échantillon par incréments 5 mL d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,02 N jusqu'à atteindre pH <4 et titrera ensuite le pH à 8,3.
  - Lire ensuite A et C et faire le calcul

$$\text{Acidité (mg CaCO}_3\text{/L)} = \frac{(A \times B) - (C \times D) \times 50000}{\text{mL d'échantillon}}$$

Avec : A : mL NaOH  
B : Normalité de NaOH  
C : ml d' $\text{H}_2\text{SO}_4$   
D : Normalité d' $\text{H}_2\text{SO}_4$



Figure E.2 Titreur métrohm type Binkmann, 716 DMS Trinitro

- **Sulfates – Méthode 5051 (Kit Hach)**

- Le tube d'échantillon et le bouchon doivent être soigneusement nettoyés après chaque utilisation. Si cela n'est pas fait, un filu blanc se forme sur eux et affecter les résultats.
- Laver tous les appareils de laboratoire entre les tests. La contamination peut fausser les résultats des tests. Nettoyer avec un détergent non abrasif ou avec un solvant tel que l'alcool isopropylique.
- Utiliser un chiffon doux pour essuyer on assécher. Ne pas utiliser des serviettes en papier ou de tissu sur les tnbes d'échantillons.
- Rincer à l'eau propre (de préférence eau déminéralisée)
- Rincer soigneusement tontes les cellules échantillon avec l'échantillon d'eau avant le test
- Prélever 250  $\mu\text{L}$  d'échantillon liquide avec une seringue et diluer dans 20 mL



1. Appuyez sur la touche POWER pour allumer l'appareil. La flèche doit indiquer



2. Remplir un tube d'échantillon de 10 ml, avec l'échantillon dilué



3. Ajouter le contenu d'un SulfaVer 4 sachet de poudre dans le tube d'échantillon (préparé l'échantillon)



4. Inversez le tube à échantillon plusieurs fois pour mélanger. Essuyer tout liquide ou empreinte digitale.



5. Attendre 5 minutes. Laisser reposer le tube



6. Remplir un tube d'échantillon avec 10 mL de l'échantillon (le blanc). Essuyer tout liquide



7. Placer le blanc dans le porte-cuve.



8. Couvrir le blanc avec le capot de l'appareil.



9. Appuyez sur ZERO / SCROLL. L'écran affiche "--", Puis "0". Retirer le blanc de la porte-cuve.



10. Dans les 5 minutes qui suivent la durée, placer l'échantillon préparé dans le porte-cuve



11. Couvrir le tube d'échantillon avec le capot de l'appareil.



12. Appuyez sur READ / ENTER. L'écran affiche "---". Suivre par les résultats en mg / l de sulfate.

#### - Dosage Fer total (Fe) Méthode HACH 8008

Dans les procédures Hach, la méthode 1,10-phénanthroline est la plus connue pour le fer. Son indicateur réagit avec un réactif de fer ferreux dans l'échantillon pour former une couleur orange et selon la concentration en fer (plage de détection: 0 à 3 mg/L de fer pour les dosages colorimétriques).

- Utiliser 10 mL d'échantillons
- Utiliser les contenants du kit comme suit :
  - o échantillon: 2 x10 mL (1 pour le blanc et 1 pour l'échantillon à analyser)
  - o Réactif: 1,10 - phénanthroline (oreillers en poudre Ferrover) : 1 paquet de 100 analyses (1 analyse par réactif d'oreiller de poudre)
- Procédure
  - o Suivre les instructions 1 à 10



1. Entrer le numéro de programme mémorisé pour le fer ferreux -



2. Presser: 33 ENTER  
L'écran affichera mg/L, Fe et l'icône ZERO



3. Remplir un tube avec 10 mL de l'échantillon (le blanc)

*Note: Le blanc ne doit pas contenir de fer*



4. Placer le blanc dans le port de cellule. Couvrir avec le capot



5. Appuyez sur ZERO

Le curseur se déplace vers la droite, puis l'écran affiche 0,00 mg/L Fe



6. Remplir un autre tube d'échantillon avec 10 mL d'échantillon



7. Ajouter les contenus d'un réactif de fer ferreux au tube d'échantillon de l'étape 6. Boucher et retourner pour bien mélanger

*Note: Les poudres non dissoutes n'affectent pas la précision*



8. Presser 33 ENTER  
L'écran affichera mg/L, Fe et l'icône ZERO



9. Placer l'échantillon préparé dans le support du tube. Couvrir avec le capot de l'appareil.



10. Presser READ

Le curseur se déplace vers la droite, puis le résultat en fer ferreux mg/L s'affichera

- **Dosage Fer ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) par colorimétrie 1,10-phénanthroline (sachets de poudre)**

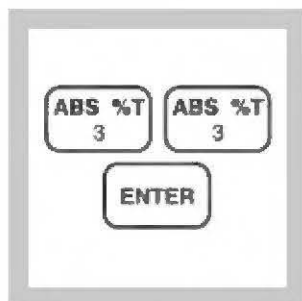
**Méthode 8146**

Dans les procédures Hach, la méthode 1,10-phénanthroline est la plus connue essai pour le fer. Son indicateur réagit avec un réactif de fer ferreux dans l'échantillon pour former une couleur orange et selon la concentration en fer (plage de détection: 0 à 3 mg/L de fer pour les dosages colorimétriques). Le fer ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$ ), ne réagit pas, mais la concentration peut être déterminée par soustraction de la concentration en fer ferreux à partir des résultats d'un test en fer total (méthode ICP). Cette procédure nécessite que l'échantillon soit analysé le plus rapidement possible pour éviter l'oxydation du fer ferreux.

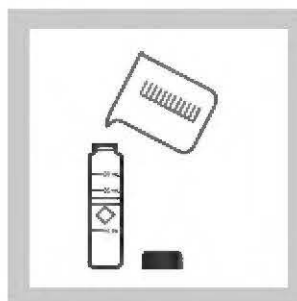
- Prélever 25  $\mu\text{L}$  d'échantillon puis diluer dans 25 mL
- Utiliser les contenants du kit comme suit :
  - échantillon: 25 mL pour l'échantillon dilué à analyser et 25 mL pour le blanc (eau déminéralisée)
  - Réactif: 1,10 - phénanthroline (oreillers en poudre) : 1 paquet de 100 analyses (1 analyse par réactif d'oreiller de poudre)
- Procédure
  - Suivre les instructions 1 à 4



**1.** Entrer le numéro de programme mémorisé pour le fer ferreux - sachets de poudre



**2.** Presser: 33 ENTER  
L'écran affichera mg/L, Fe et l'icône ZERO



**3.** Remplir un tube avec 25 mL de l'échantillon (le blanc)

*Note: Le blanc ne doit pas contenir de fer*



**4.** Placer le blanc dans le port de cellule. Couvrir avec le capot de l'appareil

- Appuyer sur l'oreiller (sur la surface dure) pour mettre le réactif en poudre dans le fond
- Couper le dessus de l'oreiller, de B à A, en tenant l'oreiller loin de votre visage

- Avec deux mains, pousser les deux parties l'une vers l'autre pour former un bec verseur
- Verser le contenu d'oreiller pour les instructions 5 à 10. Appuyez sur l'oreiller pour enlever la poudre à partir des coins.
- Suivre les instructions 5 à 10



**5. Appuyez sur ZERO**

Le curseur se déplace vers la droite, puis l'écran affiche

0.00 mg / L Fe

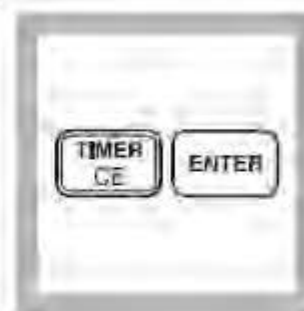


**6. Remplir un autre tube d'échantillon avec 25 mL d'échantillon**



7. Ajouter les contenus d'un réactif de fer ferreux au tube d'échantillon de l'étape 6. Boucher et retourner pour bien mélanger.

*Note: Les poudres non dissoutes n'affectent pas la précision*

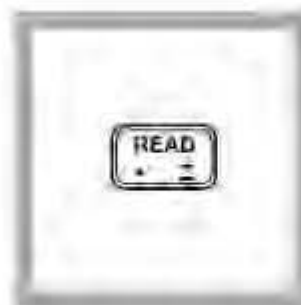


**8. Presser 33 ENTER**

L'écran affichera mg/L, Fe et l'icône ZERO



**9. Placer l'échantillon préparé dans le support du tube. Couvrir avec le capot de l'appareil.**



**10. Presser READ**

Le curseur se déplace vers la droite, puis le résultat en fer ferreux mg/L s'affichera





## Références

- American Society for Testing and Materials (ASTM), 1995. Standard test method for pH of soils, Annual Book of ASTM Standards Vol. 04.08, Section D 2216–98 Washington, DC.
- 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, 7837–7853.
- 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, 3613- 3619
- Document de synthèse de santé et sécurité au laboratoire de l'URSTM, 2010. Santé, Sécurité et Hygiène au Laboratoire.
- Genty, T., 2012. Comportement hydro-bio-géochimique des systèmes passifs de traitement du drainage minier acide fortement contaminé en fer. PhD thesis, Applied Sciences, UQAT, Rouyn-Noranda, Canada, pp. 248.
- Genty, T., Bussière, B., Potvin, R., Benzaazoua, M., Zagury, G.J., 2012. Dissolution of calcitic marble and dolomitic rock in high iron concentrated acid mine drainage: application to anoxic limestone drains. *Environ. Earth. Sci.* 66, 2387–2401.
- Genty, T., Bussière, B., Neculita, C.M., Benzaazoua, M., Zagury, G., 2011. Passive treatment of acid mine drainage: Repeatability for sulphate reducing passive bioreactor column efficiency testing. In: Proceedings of the IMWA, Aachen, Germany, September 4-11.
- Genty, T., Bussière, B., Potvin, R., Benzaazoua, M., 2008. Neutralization of acid mine drainage in anoxic limestone drains: A laboratory study. In: Proceedings of the post-mining symposium, Nancy, France, February 6-8.
- Huminicki, D.M.C., Rimstidt, J.D., 2008. Neutralization of sulfuric acid solutions by calcite dissolution and the application to anoxic limestone drain design. *Appl. Geochem.* 23, 148–165.
- Maciàs, F., Caraballo, M.A., Rötting, T.S., Pérez- Lopez, R., Nieto, J.M., Ayora, C., 2012. 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
- Neculita, C.M., Zagury, G.J., 2008. Biological treatment of highly contaminated acid mine drainage in batch reactors: Long-term treatment and reactive mixture characterization. *J. Hazard. Mater.* 157, 358-366.
- Rötting, T.S., Thomas, R., Ayora, R., Carrera, J., 2008. Passive treatment of acid mine drainage with high metal concentrations using dispersed alkaline substrate. *J. Environ. Qual.* 37,1741-1751.
- Zagury, G.J., Kulnieks, V.I., Neculita, C.M., 2006. Characterization and reactivity assessment of organic substrates for sulphate-reducing bacteria in acid mine drainage treatment. *Chemosphere* 64, 944-954.

**ANNEXE F PROTOCOLE MONTAGE DES ESSAIS EN COLONNES**

**Département, Institut de recherche Mines et Environnement  
(IRME)**

**Université du Québec à Abitibi- Témiscamingue (UQAT)**

Mots clés : Colonne, Drainage minier acide, Drainage minier neutre, Traitement passif, Climat  
nordique

## SANTE, SECURITE ET HYGIENE AU LABORATOIRE

*Tiré du Document de synthèse de santé et sécurité au laboratoire de l'URSTM (Mai 2010)*

### Règlements et directives en bref

- 1. L'accès au laboratoire :** Heure d'opération : 8h à 17h, du Lundi au vendredi
- 2. On ne doit pas travailler seul en laboratoire :** avertir de sa présence et de son départ aux personnes présentes au laboratoire. Signaler le 2911 en cas d'urgence ou d'accident.
- 3. Planification du travail de laboratoire :** Planifier l'utilisation de l'équipement de travail. Consulter la fiche signalétique avant utilisation de produits.
- 4. Tenue vestimentaire : Utiliser l'équipement de protection prévue (obligatoire):** gants, lunettes, sarrau. Port de lentilles cornéennes (verres de contact) interdites, bijoux, coiffures ou autres ornements encombrants. Les jambes et les pieds doivent être protégés.
- 5. S'abstenir de boire, de manger et de fumer dans le laboratoire.**
- 6. Laisser les objets personnels, y compris nourriture et boisson à l'extérieur.**
- 7. Les vêtements de protection doivent demeurer à l'intérieur du laboratoire**
- 8. Signaler tout accident ou déversement (même) mineur au responsable le plus près.**
- 9. Les rebuts doivent être jetés dans les contenants à usage spécifique :** verre brisé irrécupérable dans le local de chimie D113.5 et près de hotte de chimie D-013. Les produits chimiques à éliminer doivent être versés dans les contenants appropriés. Ne pas laisser les produits chimiques dans la verrerie après utilisation ; rincer avec le solvant approprié et jeter les résidus dans les contenants appropriés.
- 10. Il est interdit de pipeter avec la bouche :** toujours utiliser des propipettes.
- 11. Les cylindres de gaz doivent toujours être bien fixés :** inspecter et fixer tous les cylindres de gaz comprimé.
- 12. Tout récipient contenant un produit chimique doit être identifié :** nom du produit, formule chimique, concentration, nom de l'utilisateur, mention appropriée (inflammable, acide toxique etc...), date de réception.
- 13. Ranger son poste de travail, éteindre les appareils et bien se laver les mains avant de quitter le laboratoire.**
- 14. Il est obligatoire d'avoir suivi une formation avant d'utiliser les instruments**

## Mise en contexte

Les techniques de restauration des sites miniers reposent essentiellement sur la prévention de la génération des drainages miniers acide ou neutre. Cela est généralement effectué par la minimisation du contact des rejets minier (stériles ou résidus) avec de l'eau et/ou de l'air par différentes techniques tels que (CEBC, couverture géo-synthétique, etc.). Les expériences en recherche ont montré que les systèmes de traitement passifs du DM seront nécessaires et représentent un compliment pour un processus de restauration efficaces (Bussière, 2010).

Les bioréacteurs passifs (BRPs) présentent une alternatif à la fois économique et efficace pour le traitement du DM en climat tempéré et semi-aride. Ils contiennent généralement un mélange réactif comprenant un (Cocos et al., 2002):

- Agent structurant
- Inoculum des bactéries sulfato-réductrice (BSR)
- Substrats
- Agents neutralisant

Les mécanismes de traitement du DM ne sont pas les mêmes et ils dépendent essentiellement de la qualité de l'effluent. Le tableau suivant résume les mécanismes de traitement pour le DMA ainsi que le DMN qui peuvent avoir lieu lors des essais de traitement en colonnes.

Tableau F.1 Mécanismes de traitement du DMA et du DMN dans les bioréacteurs

DMA	DMN	
Neutralisation de l'acidité		Agents responsables
- Consommation de l'acidité libre	- Consommer l'acidité générée suite à la précipitation du Fe	Agents neutralisant
- Consommation de l'acidité générée suite à la précipitation du Fe		Substrats/Bactéries
Enlèvement des métaux		
• Précipitation	• Précipitation	Agents neutralisants
• Co-précipitation	• Co-précipitation	Substrats/Bactéries
• Sorption	• Sorption	
Enlèvement de SO <sub>4</sub>		
• Précipitation sous forme de gypse • Réduction en sulfure	• Sorption	Agents neutralisants
	• Précipitation sous forme de ettringite (stable à pH 10.7) • Précipitation sous forme de gypse • Réduction en sulfure	Substrats/Bactéries

La durée de vie d'un tel système de traitement dépend essentiellement de la saturation des sites de sorption du mélange réactif, la présence de la matière organique ainsi que du colmatage du système (diminution de la perméabilité) de traitement suite aux précipitations des métaux.

Les travaux de Genty et al., (2016) ont montré qu'une unité à 100% de cendres de bois était saturée après 1 an pour le traitement d'un DMA ferrifère ( $\text{Fe} < 1000 \text{ mg/L}$ ) avec un TRH de 3.4 jours

Lors du traitement d'un DMA contenant ( $\text{Fe} = 2500 \text{ mg/L}$ ) en essais colonnes par un mélange réactif de 50% copeaux et 50% cendres de bois en essais colonnes (Rakotonimaro et al., 2016), les sites de sorption ont été saturés après 18 jours pour un TRH de 5 jours.

Pour le traitement d'un DMN, Silva et al. (2012) ont montré qu'un drain calcaire permet d'assurer une sorption du  $\text{SO}_4$  lorsque sa concentration est inférieure à 1200-2000 mg/L.

### **Faible température :**

Selon les résultats obtenus par les essais en batch:

Pas d'enlèvement de sulfate pour une température de  $5 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  au contraire à des températures ambiantes.

Cela peut être expliqué par le fait que la matière organique disponible n'est pas énergétiquement suffisante pour permettre au BSR de réduire le sulfate en sulfure.

Des études ont montré qu'à faible température l'éthanol peut être une meilleure alternative pour avoir une efficacité semblable à celle rencontrée à la température ambiante. Cela rend un tel système semi-passif.

Autrement, démarrer le traitement à une température ambiante permet d'augmenter la population microbienne des BSR et leurs laisser plus de chance pour fonctionner à des faibles températures.

### **Objectifs de travail**

Ce protocole est conçu pour mener une expérience en laboratoire pour le traitement du DM salin à des températures ambiantes ( $20^\circ\text{C}$ ) et faible ( $4^\circ\text{C}$ ).

L'objectif principal de ces essais en colonne est de déterminer le temps de résidence hydraulique (TRH) optimal pour le traitement du DMA et DMN salin.

Comme sous-objectifs, ces essais en colonnes nous permettront de comparer l'effet de la faible température sur le traitement du DM salin ainsi que l'évolution des propriétés hydrauliques des mélanges, à savoir la porosité ( $n$ ) et la perméabilité ( $k_{sat}$ ).

### **Démarches du travail**

Le travail doit se dérouler selon les étapes de préparation et de réalisation suivantes :

Étape 1 : Se procurer des matériaux, matériels et réactifs nécessaires

Étape 2 : Constitution des mélanges

Étape 2 : Montage des colonnes

Étape 3 : Mesures des paramètres

Étape 4 : Collecte des données

Autres : Tous matériels utilisés comme verreries, contenant en polyéthylène, polypropylène, téflon seront lavés deux fois avec du  $\text{HNO}_3$  à 10% (v/v) et rincés trois fois à l'eau déionisée.

### **Les matériaux, matériels**

#### **- Matériaux**

- Cendre de bois (site de brulage à ciel ouvert mine Raglan)
- Copeaux de bois
- Sciures de bois
- Calcite
- Boues de la station d'épuration de Rouyn Noranda

#### **- Réactifs**

- $\text{NiCl}_2 \bullet 6\text{H}_2\text{O}$
- $\text{CuSO}_4 \bullet 5\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- $\text{H}_2\text{SO}_4$
- $\text{NaOH}$
- $\text{NaCl}$

**- Matériels**

- Balances de 0,01 g et de 0,0001g de précision (préalablement calibrées)
- Ballons volumétriques 500 mL
- Barreaux magnétiques
- Bêchers 100 mL
- Colorimètre- Kit Hach DR/890
- Colonnes de petites dimensions de 1,7 L (10,5 cm x 20 cm)
- Colonnes de grandes dimensions de 10,7 L (70 cm x 14 cm)
- Coupelles en plastique jetables (38/25 mm et 63,3/127 mm)
- Eau déminéralisée
- Entonnoir (60-80 mm d'ouverture avec 3-10 mm d'embouts)
- Fioles de 500 mL, 1000 mL
- Gants en caoutchouc
- Lunettes
- Micropipette avec embouts (0,1 µL- 10 mL et 1000 µL- 5000 µL)
- Papier filtre de 0,45 µm
- Pissette
- Plat magnétique
- Pompes péristaltiques
- Seringues jaugées en plastiques (volume 10 mL, 20 mL)
- Spatule, cuillère
- Support tubes à essai pouvant contenir au moins 30 tubes
- Tubes à échantillons



## **Mode opératoire**

### **Préparation des mélanges réactifs**

Le choix des mélanges réactifs est basé sur l'idée tirée des travaux précédents concernant la capacité de chaque composante de fonctionner comme désiré pour le traitement de chaque contaminant : DMA et DMN. En effet pour le DMN, il a été montré que les fumiers, les composts et la tourbe sont les meilleurs matériaux à utiliser pour effectuer une bonne sorption des métaux surtout que le temps de rétention hydraulique est assez faible et ne permet pas le mécanisme de sulfato-réduction à une faible température (4°C), quant à la cendre elle permet d'augmenter le pH et le maintenir dans la gamme acceptée par la directive 019. Le sable est utilisé dans les deux colonnes comme un agent structurant. Pour le DMA, le traitement repose essentiellement sur la sulfato-réduction et par conséquent l'activité des bactéries qui nécessite la présence d'une source de carbone (Copeaux/Sciures de bois) et une source d'azote (Fumier de volaille et compost de feuilles). La cendre est utilisée pour neutraliser le pH et la dolomite/calcite pour améliorer le traitement par une sorption des sulfates.

Les étapes à effectuer sont les suivants :

- Préparer les mélanges réactifs selon le Tableau F.1 et mixer chaque mélange constitué dans un bac en plastique à l'aide d'une paire de gants de caoutchouc pour bien homogénéiser. L'homogénéisation est meilleure si on mélange après l'ajout de chaque composant.
- Les composants seront utilisés humides (prévenir la ségrégation des particules), dans des quantités nécessaires pour respecter la composition du mélange en poids sec.
- L'humidité du mélange sera déterminée le jour du montage en prélevant un échantillon de chaque sceau.

Tableau F.1 Composition des mélanges réactifs évalués

Matériaux	Proportions Mélanges DMA (% poids)	Proportions Mélanges DMN (% poids)
Sources de carbones		
Copeaux /Sciures de bois	48	0
Tourbes	0	55
Sources d'azote		
Fumier de volaille	0	0
Compost de feuilles	10	20
Agents neutralisants		
Cendres de Raglan	30	15
Calcite	0	0
Agent structurant		
Sable	10	10
Inoculum bactérien		
Boues de la STEP de Rouyn	2	0
Total	100	100

### Préparation du DM synthétique

La préparation du DMN/DMA sera effectuée en deux étapes et prendra 2 jours:

- **Jour 1 : Préparation de l'eau saturée en  $\text{CaCO}_3$  (Kulnieks, 2004)**

Dans le but d'augmenter la capacité tampon (carbonate) de l'eau utilisée, 6500 mg de  $\text{CaCO}_3$  seront introduits dans 13 L d'eau desionisée de la manière suivante :

- Mettre initialement la quantité de  $\text{CaCO}_3$  dans 2L d'eau desionisée, puis mélanger pendant 5 min.
- Introduire cette solution dans une chaudière de 20L contenant au préalable 11L d'eau desionisée.
- Mélanger la solution pendant 24h
- Laisser s'équilibrer avec l'atmosphère
- Filtrer à 0,45  $\mu\text{m}$

- **Jour 2 : Ajout des métaux et des sulfates**

- Ajouter la quantité des métaux et des sulfates indiquée dans le tableau F.2 pour préparer 2 solutions à un volume de 20L chacun.

- Faire la même chose pour la préparation du DMA en utilisant le tableau F.3
- Mélanger la solution pendant 24h
- Filtrer la solution préparée à 0,45 µm et mettre dans une bouteille bouchée
- La solution doit être conservée à 4°C avant utilisation et renouvelée chaque semaine.

Tableau F.2 Préparation du DMN synthétique

Composé	Sel utilisé	Concentration cible (mg/L)	Masse moléculaire (g/mol)	Masse à ajouter par L de solution (g)	Masse à ajouter par 20L de solution (g)		
Fe	FeSO <sub>4</sub> •7H <sub>2</sub> O	10	278,01	0.0498	0.9956		
Ni	NiSO <sub>4</sub> •6H <sub>2</sub> O	30	262.84	0.1343	2.6862		
Cu	CuSO <sub>4</sub> •5H <sub>2</sub> O	1	249,68	0.0039	0.0786	SO <sub>4</sub> résultant (mg/L)	29.67
SO4	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	500	142,04	0.6391	12.7811		
pH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /NaOH 1N	6					
Cond. (mS/cm)	CaCl <sub>2</sub>	23					

Tableau F.3 Préparation du DMA synthétique

Composé	Sel utilisé	Concentration cible (mg/L)	Masse moléculaire (g/mol)	Masse à ajouter par L de solution (g)	Masse à ajouter par 20L de solution (g)		
Fe	FeSO <sub>4</sub> •7H <sub>2</sub> O	30	278,01	0.1493	2.9867		
Ni	NiSO <sub>4</sub> •6H <sub>2</sub> O	50	262.84	0.2239	4.4784		
Cu	CuSO <sub>4</sub> •5H <sub>2</sub> O	3	249,68	0.0118	0.2358	SO <sub>4</sub> résultant (mg/L)	74.40
SO4	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1600	142,04	2.2829	45.11		
pH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /NaOH 1N	3					
Cond. (mS/cm)	CaCl <sub>2</sub>	3.8					

*La conductivité du DM préparé sera ajustée à la valeur cible en rajoutant du CaCl<sub>2</sub>.*

### Montage des colonnes

- Monter huit colonnes de dimensions 10 cm x 140 cm (soit ≈11 L), dont les quatre premières colonnes servent pour le traitement du DMA à des TRH de 2,5 et 5 jours et les quatre restantes servent pour le traitement du DMN à des TRH de 0.5 et 1 jour.
- Peser chaque colonne lorsqu'elle est vide et propre, quand les deux couvercles sont installés (bien scellés avec des garnitures en caoutchouc et serrés avec des rondelles et des boulons) et que tous les accessoires sont à l'intérieur de la colonne (les plaques poreuses

du bas et du haut et les deux géomembranes). Celui-ci est le poids total de la colonne vide.

- Mesurer le diamètre et la hauteur de la colonne
- Mesurer également le poids et la hauteur du couvercle de montage
- Placer une couche de gravier d'environ 5 cm sur le géotextile du bas, tasser-le un peu avec un pilon métallique et noter le poids de la colonne avec gravier, ainsi que la hauteur de la colonne.
- Préparer environ 20kg de chacun des mélanges présentés dans le tableau F.1 (en équivalent sec).
- Remplir chaque colonne avec le mélange approprié (noter à chaque fois le poids du mélange utilisé), pour ce faire :
  - Prendre une certaine masse de mélange réactif (ex. 300g)
  - Vider dans la colonne la première couche de mélange réactif
  - Tasser un peu avec un pilon métallique pour lui conférer les propriétés d'un solide légèrement compacté. Repeser la colonne et reprendre la hauteur
  - Répéter les mêmes manipulations pour les autres couches de mélange réactif, jusqu'à ce que la colonne soit remplie. Lorsque la colonne est pleine, ajouter en haut de la colonne, sur le dessus du mélange réactif un dernier rang de gravier d'environ 2 cm. Faire un dernier pesage de la colonne et noter la hauteur finale du lit.
- Enlever le couvercle de montage, ajouter la géomembrane supérieure, la plaque poreuse et le couvercle du haut. Fermer la colonne et peser. Celui-ci est le poids total de la colonne remplie du solide.
- Répéter les mêmes opérations pour chacune des colonnes restantes.
- Préparer le DM.
- Saturer chaque colonne avec le DM approprié puis la repeser.
- Bien envelopper la colonne en papier aluminium, pour empêcher que la lumière pénètre à l'intérieur (simuler les conditions de terrain) et le développement des bactéries chemolitotrophes (Waybrant et al., 2002).
- Répéter les mêmes étapes pour les autres colonnes.

Tableau F.4 Paramètres à mesurer lors du montage des colonnes

Colonne	#1	#2	#3	#4
Poids tot vide				
Diamètre				
Hauteur				
Poids couvercle				
Hauteur couvercle				
Poids colonne + 5 cm gravier				

**Note - Si une colonne coule (des fuites) procéder de la manière suivante:**

- **Détecter le point de fuite**
- **Vider du liquide de la colonne jusqu'à un niveau inférieur au point de fuite**
- **Bien sécher la surface de fuite**
- **Appliquer de la silicone pour obturer la zone de fuite**
- **Laisser durcir la silicone pendant au moins 24 heures**
- **Re-saturer la colonne en ajoutant d'abord le liquide récupéré (gardé à 4°C) et par la suite, si besoin, du DM fraîchement préparé.**
- Incuber ensuite les colonnes du DMA à température ambiante du laboratoire (environ 22°C) pendant une semaine, le temps que les conditions réductrices s'établissent dans le bioréacteur.
- Pas d'incubation pour les colonnes du DMN
- Les colonnes seront alimentées par la suite avec leur DM approprié. L'alimentation sera réalisée à l'aide des pompes péristaltiques qui permettent d'opérer à des débits constants.

**Note** - les pompes doivent être calibrées avec de l'eau distillée un jour avant le montage des colonnes.

- Alimenter les colonnes comme il est décrit dans la figure suivante :

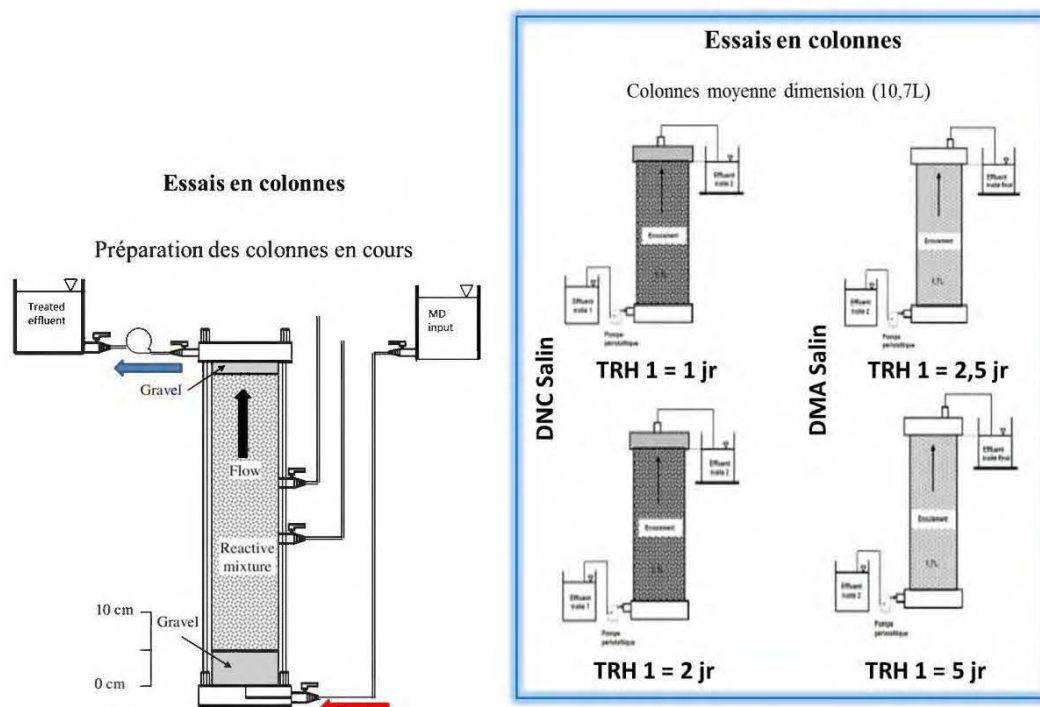


Figure F.1 Design des essais en colonnes (adapté de Neculita et al., 2008 et Tsiverihasina et al., 2016)

- Les colonnes seront testées à une température de 20 °C pour durant les 3 premiers mois puis à une à une température de 4 °C pour les 3 mois qui suivent.

#### Suivi des colonnes

- Après la période d'incubation, les paramètres physico-chimiques seront suivis tout au long de l'opération des colonnes, selon le tableau F.5.
- La manière dont l'échantillonnage sera réalisé est la suivante :
  - o Prélever deux échantillons d'environ 50 mL, à l'entrée et à la sortie de la colonne à l'aide d'une seringue afin d'effectuer l'analyse du pH, conductivité, POR, alcalinité, métaux totaux (Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Cd, Ni et Zn),  $Fe^{2+}$  sulfate et sulfure.

**Remarque : L'échantillon à l'entrée est prélevé TRH jours avant celui de la sortie pour chaque colonne.**

- o Prélever d'autres échantillons pour analyses microbiologiques.
- o Si les concentrations à l'entrée et à la sortie de la colonne semblent stables entre les échantillonnages, espacer le délai entre chaque collecte d'échantillon à une semaine. Sinon, continuer l'échantillonnage à chaque 2 jour, jusqu'à ce que les paramètres à la sortie semblent stables.

- L'échantillonnage du DM dans les sceaux d'alimentation sera réalisé au début de chaque semaine.
- Les échantillons pour les analyses physico-chimiques seront prélevés dans des tubes en plastique de 15 mL, non stériles
- Pour l'analyse du pH, conductivité, POR, alcalinité et microbiologiques, l'effluent sera utilisé non-filtré. Pour toutes les autres analyses physico-chimiques, il sera filtré à 0,45 µm.
- L'échantillon utilisé pour le dénombrement des bactéries (BSR, BFR) sera prélevé dans un tube en plastique de 15 mL stérile et il sera analysé non filtré

**- Mesure de la perméabilité**

- Ouvrir les vannes des deux piézomètres latéraux
- Une fois la charge en eau est stable dans les tubes piézométriques, noter la hauteur du niveau d'eau dans chacun (soit  $h_1$  et  $h_2$ ) puis déterminer la différence ( $\Delta h$ )
- Déterminer la distance entre les tubes piézométriques «  $\Delta L$  »
- Ouvrir la vanne de sortie et recueillir l'eau dans le tube à essai, tout en mesurant le temps
- Déterminer ainsi le débit « Q » (mesurer la température de l'eau)
- Calculer la perméabilité hydraulique :  $ksat = \frac{Q}{A} \times \frac{\Delta L}{\Delta h}$

Où

$$A \text{ (cm}^2\text{)} : \text{surface où est placé l'échantillon } (A = \frac{\pi d^2}{4})$$

*Note – L'essai est refait 2 fois en modifiant la perte de charge (débit). La valeur moyenne du coefficient de perméabilité peut maintenant être déterminée.*

Tableau F.5 Récapitulation des analyses et tests à effectuer au laboratoire

Paramètres mesurés		Méthodes	Matériels	Analyses/tests	Fréquence des analyses/tests	Autres
Électrochimiques	Conductivité ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Mesure par électrode	pH-mètre	L	/ 1 semaine	
	pH	solide (ratio 1:10) (ASTM, 1995) et/ou liquide	pH-mètre	Lix + L	/ 1 semaine	
	Potentiel d'oxydo-réduction (POR) (mV)	Mesure par électrode POR	Senseur Pt/Ag/AgCl et pH-mètre	S+L	/1 semaine	
Chimiques	Acidité (mg $\text{CaCO}_3/\text{L}$ )	Titration basique (APHA 2310, 2012)	Selon méthode	L	/ 1 semaine	
	Alcalinité (mg $\text{CaCO}_3/\text{L}$ )	Titration acide (APHA 2320, 2012)	Selon méthode	L	/ 1 semaine	
	Concentration métaux totaux (mg/L)	Plasma à couplage inductif (ICP)- Spectroscopie d'émission atomique (AES) et/ou spectrométrie d'absorption atomique (AAS)	Selon la méthode et/ou Spectromètre	L	/ 1 semaine	Demande de tâches
	$\text{Fe}^{2+}$ (mg/L)	Colorimétrie	Colorimètre	L	/ 1 semaine	Demande de tâches
	Indice de saturation (Équilibre thermodynamique-chimique)	Modélisation géochimique	Logiciel VMINTEQ PHREEQC, MIN3P			
	Sulfates (mg/L)	Colorimétrie	Selon la méthode	L+ Lix	/ 1 semaine	Demande de tâches
	Sulfures (mg/L)	Colorimétrie	Selon la méthode	L+ Lix	/ 1 semaine	Demande de tâches
Physiques	Capacité d'échange cationique (CEC) (meq/100g)	Méthode d'acétate de sodium (Chapman, 1965)	Chromatographe ionique	S	Avant et après	Demande de tâches
	Densité relative (Gs)	Par pression	Pycnomètre à Hélium	S	Avant	Demande de tâches
	Granulométrie	Séchage à $105^\circ\text{C}$ (ASTM, 1995)	Étuve	S	Avant	
	Humidité (Teneur en eau) (% w/w sec)	Par gravimétrie	Analyseur de surface spécifique	S	Avant et après	

Lix : Lixiviat ; L : Liquide ; S : Solide



Tableau F.5 Récapitulation des analyses et tests à effectuer au laboratoire (suite)

Paramètres mesurés		Méthodes	Matériels	Analyses/tests	Fréquence des analyses/tests	Autres
Hydrauliques	Surface spécifique (Ss) (m <sup>2</sup> /g)	Méthode à charge constante ou à charge variable (ASTM, 1995)/ Tests de traceur	Perméamètre / selon la méthode	S	Avant/ Durant	Demande de tâches
	Conductivité hydraulique saturée ( $k_{sat}$ )/ perméabilité	MIP/Postgate B/Tests de traceur	Selon la méthode	S	Durant	Demande de tâches
	Porosité ( $n$ )	Évaluation selon débit et littérature/ Tests de traceur	Selon la méthode ou utiliser sel + Ag pour avoir chlorure d'Ag	S	Initial/ Durant	Demande de tâches
Mécanique	Temps de résidence hydraulique (TRH) (j)	Essai proctor (ASTM D1557, 2012)	Moule proctor		Initial/Durant	Demande de tâches
Minéralogiques	Analyse élémentaire (%)	Microscopie à balayage avec Énergie dispersive des rayons-X	Microscope électronique (MEB-EDX)	S	Avant et après	Demande de tâches
	Surface (état d'oxydation)	Traitement thermal par calorimétrie différentielle à balayage et thermogravimétrie (ATD-ATG) (Brouwer et al., 1994)	Calorimètre différentiel à balayage et thermogravimètre	S	Après	Demande de tâches
	Surface (minéraux secondaires)	Spectrométrie des photoélectrons X (XPS)	Spectromètre à photoélectrons X	S	Après	
	Analyse élémentaire (%)	Irradiation par effet photoélectrique et/ou Absorption d'un rayonnement par infrarouge	Spectromètre photomètre Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	S	Après	Demande de tâches
Microbiologiques	Dénombrement bactéries sulfato-réductrices (BSR) et/ou bactéries feroréductrices (IRB-iron reducing bacteria)	Méthode du nombre le plus probable (NPP) (ASTM, 2009 ; APHA, 2012 ; Beaulieu, 2001)	Selon la méthode standard	S	Durant/Après	Demande de tâches

Lix : Lixiviat ; L : Liquide ; S : Solide

## Références

- American Public Health Association (APHA), 2012. Alkalinity titration, standard methods for the examination of water and wastewater, 22<sup>nd</sup> ed. In: Greenberg A (Eds.), Washington DC, USA
- APHA, 2005. Standard methods for the examination of water and wastewater, 22<sup>nd</sup> ed. In: Clesceri, L.S., Greenberg, A.E., Eaton, A.D. (Eds.), Washington, DC, USA.
- American Society for Testing and Materials (ASTM), 1995. Standard test method for pH of soils, in: Annual book of ASTM standards Vol. 04.08, Section D 2216–98 Washington, DC, USA.
- Beaulieu, S., 2001. Application des techniques de bioactivation. Mémoire de maîtrise, Département de Génie Chimique, École Polytechnique de Montréal, QC, Canada, pp. 231.
- Brouwer, H., Murphy, T.P., 1994. Diffusion method for the determination of acid-volatile sulfides (AVS) in sediment. *Environ. Toxicol. Chem.* 13, 1273-1275.
- Chapman, H.D., 1965. Cation exchange capacity, In: Black, C.A. (Ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 1. Agron. Monogr. vol. 9.* ASA, Madison, WI, p. 891–901.
- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, (2011). Méthode d'analyse. Recherche et dénombrement des bactéries hétérotrophes aérobies et anaérobies facultatives : méthode par incorporation à la gélose. Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Canada. MA. 700 – BHA35 1.0. Révision 3. pp.15.
- Document de synthèse de santé et sécurité au laboratoire de l'URSTM, (2010). Santé, Sécurité et Hygiène au Laboratoire.
- Genty, T., Bussière, B., Potvin, R., Benzaazoua, M., 2008. Neutralization of acid mine drainage in anoxic limestone drains: A laboratory study. In: *Proceedings of the post-mining symposium*, Nancy, France, February 6-8.
- Neculita, C.M., 2008. Traitement biologique passif du drainage minier acide: sources de carbone, mécanismes d'enlèvement des métaux et écotoxicité. Thèse de doctorat, Département de Génies Civil, Géologique et des Mines, École Polytechnique de Montréal, QC, Canada, pp. 244.
- 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 drainage. *Appl. Geochem.* 73, 13-23.
- Silva, A.M., Lima, R.M., Leão, V.A., 2012. Mine water treatment with limestone for sulfate removal. *J. Hazard. Mater.* 221, 45-55.
- Zagury, G.J., Kulnieks, V.I., Neculita, C.M., 2006. Characterization and reactivity assessment of organic substrates for sulphate-reducing bacteria in acid mine drainage treatment. *Chemosphere* 64, 944–954.
- Zagury, G., Colombano, S., Narasiah, K., Ballivy, G., 1997. Neutralization of acid mine tailings by addition of alkaline sludges from pulp and paper industry. *Environ. Technol.* 18, 959–973.

## ANNEXE G COPLÉMENT D'INFORMATION SUR LES RÉSULTATS DES SIMULATIONS NUMÉRIQUES DES ESSAIS EN COLONNES

Les figures G.1 et G.2 présentent respectivement l'évolution des concentrations des différents éléments (métaux, matière organique et sulfates) en fonction des hauteurs des colonnes et du temps pour le traitement du DMN et du DMA. En effet, pour le traitement du DMN, les résultats montrent que les métaux (Ni, Cu et Fe) commencent à être enlevés dès le contact du DM avec le mélange réactif situé à une hauteur de 5 cm. En fonction de la durée de traitement, les résultats montrent que la hauteur correspondant à des faibles concentrations en métaux dans l'eau augmente avec le temps. Cela confirme que les matériaux du mélange réactif en bas de la colonne perdent leurs efficacités plus rapidement que ceux situés en haut.

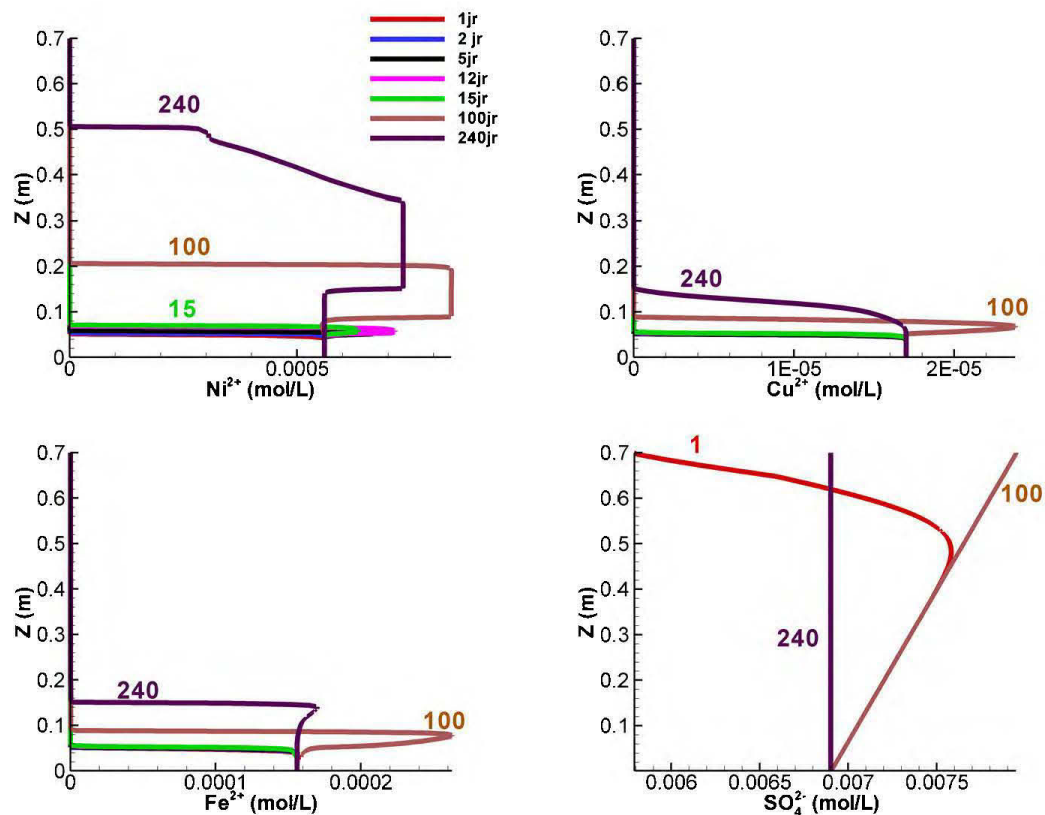


Figure G.1 Évolution des concentrations des métaux et sulfates en fonction de la hauteur de la colonne et du temps pour le traitement du DMN

Pour les sulfates, les concentrations ont peu varié en fonction de la hauteur et du temps montrant l'absence de leur enlèvement sous forme de gypse ou leur réduction en sulfures.

Pour la colonne du DMA, les mêmes observations que la colonne du DMN ont été notées pour l'enlèvement des métaux. Par contre, l'enlèvement des sulfates augmente en fonction de la hauteur de la colonne et diminue dans le temps dû à la diminution de la concentration de la matière organique.

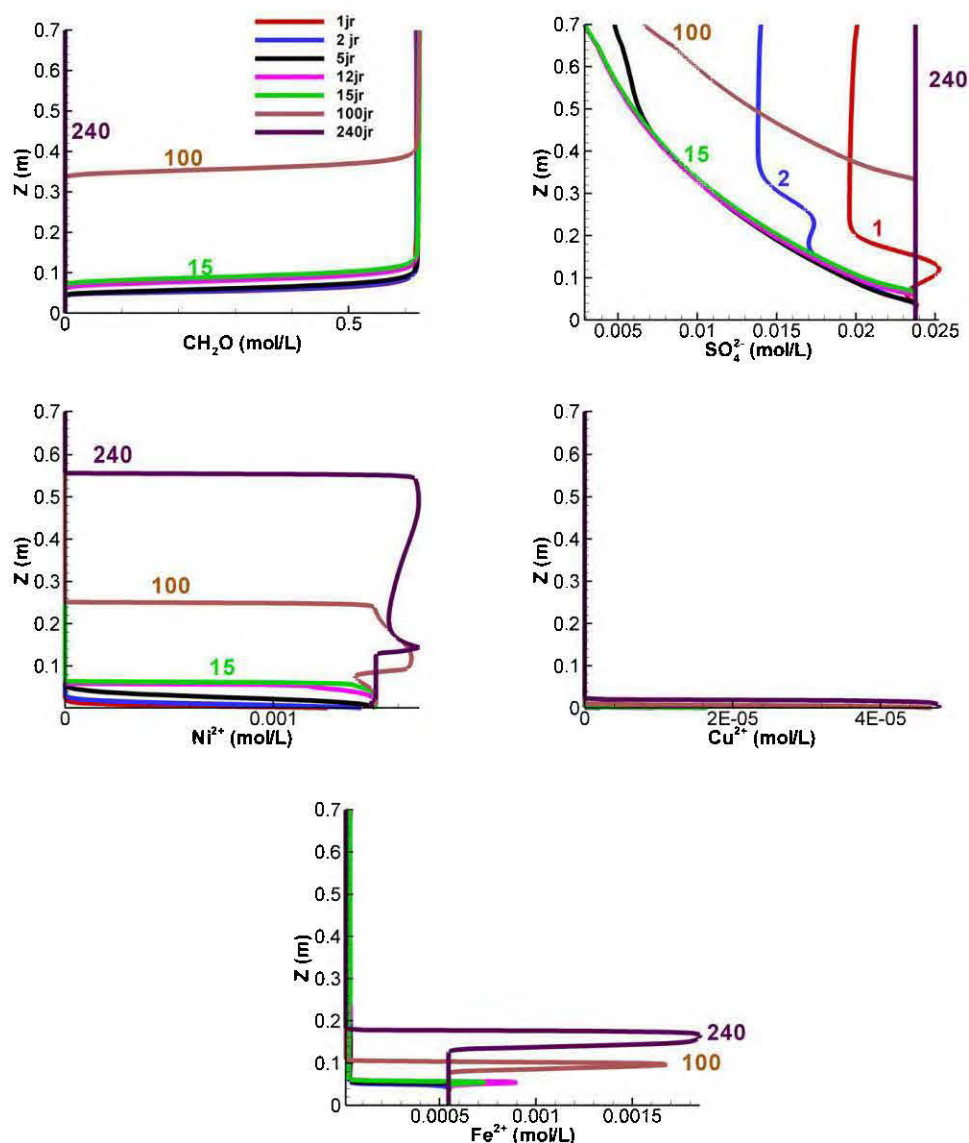


Figure G.2 Évolution des concentrations des métaux, matière organique dissoute et sulfates en fonction de la hauteur de la colonne et du temps pour le traitement du DMA