

Titre: Traitement passif du drainage minier neutre contaminé au nickel :
Title: cinétique et isothermes de sorption, essais en mode cuvée et essais
en colonnes

Auteur: Dominique Richard
Author:

Date: 2020

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Richard, D. (2020). Traitement passif du drainage minier neutre contaminé au
Citation: nickel : cinétique et isothermes de sorption, essais en mode cuvée et essais en
colonnes [Ph.D. thesis, Polytechnique Montréal]. PolyPublie.
<https://publications.polymtl.ca/5438/>

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

URL de PolyPublie:
PolyPublie URL: <https://publications.polymtl.ca/5438/>

Directeurs de
recherche: Gérald J. Zagury, & Carmen Mihaela Neculita
Advisors:

Programme: Génie minéral
Program:

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Traitement passif du drainage minier neutre contaminé au nickel : cinétique et isothermes de sorption, essais en mode cuvée et essais en colonnes

DOMINIQUE RICHARD

Département des génies civil, géologique et des mines

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de

Philosophiae Doctor

Génie minéral

Août 2020

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Cette thèse intitulée :

Traitement passif du drainage minier neutre contaminé au nickel : cinétique et isothermes de sorption, essais en mode cuvée et essais en colonnes

présentée par

Dominique RICHARD

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

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

Benoît BARBEAU, président

Gérald J. ZAGURY, membre et directeur ou directrice de recherche

Carmen Mihaela NECULITA, membre et codirectrice de recherche

Benoît PLANTE, membre

Dominique CLAVEAU-MALLET, membre

Tobias ROETTING, membre externe

DÉDICACE

À Guillaume

REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier mon directeur de thèse Gérald J. Zagury de m'avoir fait confiance ainsi que pour la liberté et la flexibilité dont j'ai bénéficié au cours de mon doctorat. J'ai eu l'opportunité de faire un projet intéressant, stimulant et formateur, et je l'en remercie. J'ai beaucoup apprécié les qualités interpersonnelles de Gérald, son sens de l'humour, et sa compréhension de ma situation familiale. Finalement, je le remercie pour ses encouragements et pour m'avoir donné l'opportunité d'aller présenter au congrès Goldschmidt 2019.

Je remercie ma co-directrice Carmen Mihaela Neculita pour sa rigueur, ses encouragements et ses conseils.

Je remercie Alfonso Mucci pour son soutien majeur dans la rédaction des deux premiers articles de cette thèse. Il m'a beaucoup appris et son support m'a grandement aidé à naviguer la transition entre les sciences pures et l'ingénierie. Ma confiance en tant que chercheuse me vient, entre autres, des apprentissages et des encouragements reçus de la part de mes directeurs de maîtrise, Alfonso Mucci et Bjørn Sundby. Je les remercie pour cette base solide ainsi que pour leur soutien lors de mes demandes de bourses.

Merci à Robert Chapuis pour sa grande générosité dans le partage de son savoir. Mr. Chapuis m'a aidé avec le côté hydrogéologique des essais en colonnes et m'a permis de résoudre une impasse importante dans le premier article de cette thèse et je l'en remercie grandement.

J'aimerais exprimer ma reconnaissance aux techniciens de Polytechniques qui sont une grande force de l'institution et qui offrent ensemble un soutien exceptionnel aux étudiants. J'aimerais remercier plus particulièrement Manon Leduc et Jérôme Leroy au laboratoire de géochimie, ainsi que Noura El-Harrak au laboratoire d'hydrogéologie qui m'ont toujours beaucoup donné. J'aimerais également remercier Mélanie Bolduc, Étienne Bélanger, Denis Bouchard, Éric Turgeon, Gino Robin et Chi Yuan Chang. Merci à chacun pour leur temps, leur aide, leurs prêts, leurs dons, leur bonne compagnie et leurs conseils.

J'aimerais remercier Nick Virgilio qui m'a permis d'utiliser les équipements de son laboratoire et qui était toujours disposé à rendre service.

Je veux remercier mon amie Thaïs R. Lamana pour ses conseils en modélisation, son écoute et son soutien amical.

Merci à tous mes collègues de l'IRME et du groupe de recherche en bioaccessibilité avec qui il a toujours été très plaisant de passer du temps. Merci entre autres à Vincent Martin, Elisee Bakatula, Carlos Andrés Contreras, Laila Barfoud, Karim Essayad, Moïse Rousseau, Mathieu Gosselin, Jean-Béket Dalce, qui m'ont apporté ensemble support technique, moral, social et sportif. Merci à Mert Güney qui m'a formé sur un bon nombre de pratiques à mon arrivée à Poly. Merci aux stagiaires de premier cycle : Kévin Martin, pour son soutien important durant les essais en colonnes, Nadezda Zharkova et Loïc Adrien Njongue Djoundi.

Je veux remercier le CRSNG et tous les partenaires de l'IRME UQAT-Polytechnique (Agnico-Eagle, Mine Canadian Malartic, Iamgold, Raglan Mine Glencore and Rio Tinto). Mes remerciements vont également au FRQNT (Bourse des cycles supérieurs) et la Fondation et alumni de Polytechnique Montréal (Bourse Banque de Montréal) pour leur soutien financier dans la réalisation de ce projet.

Finalement, je tiens à remercier ma mère, Jo-Anne Richard, qui m'aide toujours énormément par toute sorte de petits gestes, que ce soit de passer chercher les enfants, de garder les tout-petits ou de préparer un souper. Je remercie Guillaume Joyal, mon amour, pour son soutien inébranlable, son écoute, ses encouragements et ses conseils. Merci pour tout. Merci à mes enfants, Ève, Maïté et Félix, pour votre énergie, votre enthousiasme et vos rires.

RÉSUMÉ

Dans l'industrie minière, les réacteurs passifs à écoulement gravitaire sont considérés comme une technologie appropriée pour traiter les effluents contaminés. Des systèmes à court temps de résidence hydraulique (TRH), conçus pour l'enlèvement des métaux par sorption sur des matériaux organiques, pourraient fournir une solution économique pour traiter les drainages neutres contaminés (DNC) qui contiennent des concentrations de métaux et de sulfates typiquement plus faibles que les drainages miniers acides. Dans ces réacteurs, quelques heures de contact entre le DNC et le substrat pourraient suffire à atteindre le niveau de traitement souhaité. Les coûts de transport des matériaux vers les sites miniers éloignés peuvent être très importants, et c'est pourquoi il est intéressant d'étudier les capacités de sorption des matériaux qui sont disponibles localement ainsi que de comparer leurs performances dans des systèmes à écoulement continu.

Dans ce contexte, les principaux objectifs de cette thèse sont de: 1) de comparer la capacité d'enlèvement du nickel de cinq matériaux organiques peu coûteux (tourbe, compost, algues brunes, sciures et cendres de bois) au cours d'expériences à court- (24 h) et à moyen-terme (56 jours), afin de sélectionner les meilleurs substrats potentiels pour des essais en colonnes; 2) de comparer la performance long terme (2.5-4 mois) de trois matériaux (compost, tourbe-calcite et cendres de bois) pour le traitement d'un DNC dans des colonnes à court TRH; et 3) d'identifier les propriétés des matériaux qui déterminent leurs performances en système à écoulement continu.

Dans une première étape (article #1), les propriétés d'adsorption et de rétention du nickel des cinq matériaux ont été comparées lors d'expériences cinétiques et d'expériences d'équilibration à court-terme. Les essais d'adsorption et de désorption en mode cuvée ont été effectués dans du NaNO_3 0.05M, à pH 7, pour simuler la force ionique et le pH d'un DNC. Les modèles cinétiques ont été comparés par régression non-linéaire. Les résultats d'adsorption, mieux représentés par le modèle d'Elovich, montraient que les vitesses étaient supérieures pour la tourbe (796 075 mg/g·min) et le compost (791 mg/g·min). Les résultats des expériences d'équilibration ont été ajustés aux isothermes de Langmuir et de Freundlich, et les plus grandes capacités d'adsorption ont été observées avec la tourbe (environ 22 mg/g) et le compost (environ 9 mg/g). Les expériences de désorption ont révélé que la tourbe et le compost ont libéré un pourcentage

moindre du nickel adsorbé lorsqu'exposés à une solution dépourvue de nickel. Dans cette partie de l'étude, aucune des caractéristiques physicochimiques des matériaux (surface spécifique, point de charge nulle, capacité d'échange cationique, etc.) n'a pu être désignée, à elle seule, comme contrôlant la performance des matériaux en termes d'adsorption et de rétention du nickel. Néanmoins, le relargage de grandes concentrations de carbone organique dissout de certains substrats a été identifié comme une propriété indésirable.

Dans une deuxième étape (article #2), l'effet du pH et de la présence d'ions compétiteurs ont été évalués en effectuant des expériences de sorption du nickel à court- et à moyen-terme dans un DNC synthétique. Ces expériences en mode cuvée ont indiqué que les matériaux ayant une capacité de sorption plus faible (algues, sciures de bois, cendres) retenaient 10-20% moins de nickel dans le DNC que dans le NaNO_3 , que l'augmentation du pH affectait favorablement la rétention du nickel. Lorsque le pH du DNC n'était pas ajusté, le compost, la tourbe et les cendres de bois retenaient plus de nickel que les autres matériaux. De plus, pour le compost et les cendres, les pH mesurés demeuraient neutres. En l'absence d'un substrat organique, une légère augmentation du pH du DNC synthétique (environ 1 unité de pH) entraînait l'enlèvement du nickel par une réaction de précipitation. Des cinq matériaux testés, les cendres de bois ont été les seules à augmenter le pH du DNC, et ainsi, ce matériau pourrait potentiellement retenir une quantité supplémentaire de nickel par des mécanismes de précipitation/coprécipitation. En se basant sur les résultats des expériences court-terme dans le NaNO_3 et dans le DNC synthétique, deux tourbes additionnées de calcite (tourbe-HD et -LT), le compost et les cendres de bois ont été sélectionnés et comparés lors d'une expérience à moyen-terme en mode cuvée. Durant cette expérience, tous les matériaux ont bien performé, retirant plus de 97% du nickel provenant d'un DNC synthétique contenant 7.7 mg/L de nickel. Des extractions chimiques post-traitement ont révélé que le nickel était fixé de manière prédominante sur la fraction réductible (F3) des cendres et sur la fraction oxydable (F4) dans le compost et le mélange tourbe-calcite. Dans cette partie de l'étude, les propriétés alcalines et la capacité de sorption par unité de volume des matériaux ont été identifiées comme des paramètres importants pour leur performance dans des systèmes à écoulement continu.

Dans une troisième étape (article #3), une expérience en colonne (4.8L) d'une durée de 2.5 à 4 mois a permis de comparer la performance de trois matériaux (compost, tourbe-calcite et cendres de bois) pour l'enlèvement du nickel. Durant cette expérience, les trois types de colonnes étaient

alimentés par le bas à un TRH d'environ 16.5 h et elles ont toutes traitées plus de 400 L de DNC synthétique contenant 4.05 mg/L de nickel. Des conditions réductrices ont été observées dans les colonnes de tourbe-calcite et de compost, et des précipités noirs, probablement des sulfures de fer, ont été observés au sommet des colonnes de compost. Dans les sections riches en nickel à la base des trois différents types de colonnes, aucune évidence claire de précipitation n'a été observée. Ainsi, la sorption a été considérée comme le mécanisme principal d'enlèvement du nickel dans les sections du bas de toutes les colonnes. Basé sur les résultats de percée du nickel à mi-colonne (TRH $\sim$ 9 h), les cendres de bois ont été le matériau le plus efficace pour l'enlèvement du nickel. De plus, une procédure d'extraction séquentielle a indiqué que le nickel retiré était potentiellement moins mobile dans les résidus de cendres que dans les autres types de résidus. Le pH plus élevé des colonnes de cendres a probablement été la clef de leur meilleure performance. Cependant, une correction de pH serait requise dans les premiers stades d'un traitement à pleine échelle afin de maintenir le pH de l'effluent à l'intérieur des limites réglementaires permises (6-9.5). Lorsqu'extrapolés à pleine grandeur, les résultats obtenus à mi-colonne indiquent que le volume d'une cellule conçue pour le traitement annuel d'un effluent neutre contaminé ($10 \text{ m}^3/\text{h}$, 4.05 mg/L Ni) serait plus petit avec des cendres de bois ($< 500 \text{ m}^3$) qu'avec du compost ($600 \pm 140 \text{ m}^3$) ou de la tourbe-calcite ($720 \pm 50 \text{ m}^3$).

ABSTRACT

In the mining industry, gravity feed passive reactors are considered an appropriate technology to treat mining effluents. Short hydraulic residence time (HRT) systems, designed for metal removal by sorption onto organic materials, may provide an economical solution to treat contaminated neutral drainage (CND), which typically possess lower metal and sulfate concentrations than acid mine drainage. In these reactors, contact times of a few hours between the CND and the substrate may suffice to achieve the desired remediation level. The financial cost of transporting materials to remote mining sites can be substantial and, thus, studying the sorption capacity of locally available materials and comparing their performance in fixed-bed systems is of great interest.

In this context the principal objectives of the thesis are: 1) to compare the nickel removal capacity of five low-cost organic materials (peat, compost, brown algae, sawdust and wood ash) during short- (24 h) and medium-term (56 days) sorption experiments and to select the best potential substrates for fixed-bed column experiments; 2) to compare the long term (2.5-4 months) performance of three materials (compost, peat-calcite and wood ash) for the treatment of a CND in short-HRT columns; and 3) to identify the keys properties that determine the performance of materials in fixed-bed systems.

In a first step (article #1), the nickel adsorption and retention properties of the five materials were compared during short-term kinetic and equilibration experiments. Batch adsorption and desorption experiments were conducted at pH 7 in 0.05M NaNO₃, to simulate the ionic strength and pH of a CND. Non-linear regressions were used to compare kinetic models. Adsorption results, best represented by the Elovich model, indicated higher rates with peat (796 075 mg/g·min) and compost (791 mg/g·min). Results of equilibration adsorption experiments were fitted to Langmuir and Freundlich isotherms and the highest adsorption capacities were observed for peat (around 22 mg/g) and compost (around 9 mg/g). Desorption experiments revealed that peat and compost released a lower percentage of the adsorbed nickel upon exposure to Ni-free solutions. In this part of the study, none of the physicochemical characteristics tested (specific surface area, point of zero charge, cation exchange capacity, etc.) could be solely relied on to predict the nickel adsorption and retention performance of the materials. Nevertheless, the leaching of high dissolved organic carbon concentrations from some organic materials was highlighted as an undesirable property.

In a second step (article #2), the effect of pH and of the presence of competing ions was evaluated by conducting short-term nickel sorption experiments in synthetic CND. Results of these batch experiments indicated that materials with lower sorption capacities (algae, sawdust, wood ash) retained 10-20% less nickel in CND than in NaNO_3 , and that increasing pH favorably affected nickel removal. When the pH of the synthetic CND was allowed to drift, compost, peat and wood ash removed the most nickel. Furthermore, the pH of compost and wood ash slurries remained within the circum-neutral range. In the absence of organic materials, a slight increase in the pH of the synthetic CND (about 1 pH unit) lead to nickel removal by precipitation of Ni-sequestering solids. Of the five materials tested, wood ash was the only one to naturally increase the pH of the CND, implying that this material could potentially sequester additional nickel through precipitation/co-precipitation mechanisms. Based on the results of short-term experiments in NaNO_3 and in synthetic CND, two calcite-amended peats (HD- and LT-peat), compost and wood ash were selected and compared in a medium-term batch experiment. During this experiment, all materials performed equally well, sequestering over 97% of the nickel from a synthetic CND initially containing 7.7 mg/L of nickel. Chemical extractions revealed that nickel was retained predominantly on the reducible fraction (F3) of the wood ash residue and on the oxidizable fraction (F4) in the compost and peat-calcite residues. In this part of the study, the pH-increasing properties and the sorption capacity by unit of volume of the materials were identified as important parameters for their performance in fixed-bed systems.

In a third step (article #3), a fixed-bed experiment (4.8L columns) that lasted 2.5 to 4 months compared the performance of three materials (compost, peat-calcite and wood ash) for the removal of nickel. During this experiment, the three types of columns had an upward flow and a HRT of about 16.5h, and they all treated over 400 L of a synthetic CND containing 4.05 mg/L of nickel. Reducing conditions were observed in compost and peat-calcite columns, and black precipitates, presumably iron sulfides, were observed in the top sections of compost columns. In the Ni-rich sections at the base of the different columns, no clear evidence of precipitation was observed. Hence, sorption was considered the main nickel removal mechanism in the bottom section of all columns. According to mid-column breakthrough results (HRT $\sim$ 9 h), wood ash was the most effective material for nickel removal. Furthermore, a sequential extraction procedure revealed that the sequestered nickel was potentially less mobile in the wood ash residue than in other organic materials. The higher pH of wood ash columns was probably key to

their better performance. However, a pH correction would be required in the initial stages of field-scale treatment to maintain the effluent pH within the regulatory limits (6-9.5). Scaled to full size, mid-column results indicated that treatment cell sizes, designed for the one-year treatment of a contaminated neutral effluent ($10 \text{ m}^3/\text{h}$, 4.05 mg/L Ni), would be smaller with wood ash ($< 500 \text{ m}^3$) than with compost ($600 \pm 140 \text{ m}^3$) and peat-calcite ($720 \pm 50 \text{ m}^3$).

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	VI
ABSTRACT	IX
TABLE DES MATIÈRES	XII
LISTE DES TABLEAUX.....	XVIII
LISTE DES FIGURES.....	XX
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XXIV
LISTE DES ANNEXES.....	XXVI
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Contexte de l'étude.....	1
1.2 Hypothèses de recherche.....	2
1.3 Objectifs	2
1.4 Originalité de l'étude.....	4
1.5 Organisation de la thèse et principales contributions.....	4
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE	6
2.1 Problématique et traitement du DNC	6
2.1.1 Conditions de formation du DNC	6
2.1.2 Contexte de la mine du Lac Tio	7
2.1.3 Traitement du DNC.....	11
2.1.4 Matériaux sorbants	13
2.2 Mécanismes de sorption	14

2.2.1	Adsorption.....	15
2.2.2	Précipitation de surface	16
2.2.3	Échange d'ions	17
2.2.4	Chélates et complexes ternaires	18
2.2.5	Sorption sur la matière organique	18
2.3	Tests de sorption.....	19
2.3.1	Modèles cinétiques.....	21
2.3.2	Isothermes	22
2.4	Paramètres liés aux propriétés de surface	24
2.4.1	Capacité d'échange cationique.....	24
2.4.2	Points de charge nulle	27
2.4.3	Influence des métaux en solution sur la charge de surface	31
2.4.4	Caractérisation des groupements fonctionnels.....	33
2.5	Matériaux organiques testés dans le contexte de l'étude	33
2.5.1	Compost et tourbe	33
2.5.2	Sciure de bois	36
2.5.3	Cendres de bois	39
2.5.4	Algues brunes.....	43
2.6	Comportement du nickel dans les systèmes aqueux	45
CHAPITRE 3 ARTICLE 1: COMPARISON OF ORGANIC MATERIALS FOR THE PASSIVE TREATMENT OF SYNTHETIC NEUTRAL MINE DRAINAGE CONTAMINATED BY NICKEL: ADSORPTION AND DESORPTION KINETICS AND ISOTHERMS		48
3.1	Introduction	50
3.2	Materials and methods	52

3.2.1	Substrate, stock solutions and equipment	52
3.2.2	Substrate characterization	53
3.2.3	Adsorption and desorption kinetic experiments.....	54
3.2.4	Treatment and modeling of experimental kinetic data.....	55
3.2.5	Equilibration experiments	57
3.2.6	Isotherm models	58
3.2.7	Geochemical modeling.....	60
3.3	Results and discussion.....	60
3.3.1	Geochemical modeling.....	60
3.3.2	Adsorption and desorption kinetics.....	61
3.3.3	Treatment and modeling of kinetic experimental data.....	62
3.3.4	Adsorption equilibration experiments and $\text{NiCO}_{3(s)}$ saturation.....	65
3.3.5	Adsorption and desorption equilibration experiments	66
3.3.6	Organic materials properties	69
3.4	Conclusion.....	69
3.5	Appendix A. Supplementary Material	71
3.6	References	77
CHAPITRE 4 ARTICLE 2: COMPARISON OF ORGANIC MATERIALS FOR THE PASSIVE TREATMENT OF SYNTHETIC NEUTRAL MINE DRAINAGE CONTAMINATED BY NICKEL: SHORT- AND MEDIUM-TERM BATCH EXPERIMENTS		81
4.1	Introduction	83
4.2	Materials and methods	85
4.2.1	Synthetic CND preparation and equipment	85
4.2.2	Organic substrates for short- and medium-term batch experiments	88

4.2.3	Short-term batch experiments	90
4.2.4	Medium-term batch experiments	90
4.2.5	Chemical extractions following sequestration on solid substrates and precipitates...	92
4.2.6	Geochemical modeling.....	93
4.2.7	Spontaneous solid precipitation following pH adjustment of the experimental solutions	93
4.3	Results	94
4.3.1	Spontaneous precipitation following pH adjustment of the experimental solutions..	94
4.3.2	Short-term batch experiments	95
4.3.3	Medium-term batch experiments	98
4.3.4	Geochemical modelling of medium-term batch reactor solutions	99
4.3.5	Chemical extractions of solid substrates and precipitates after the medium-term sorption batch experiments.....	100
4.4	Discussion	102
4.4.1	Effect of solution composition	102
4.4.2	Selection of the most efficient materials for medium-term batch experiments	103
4.4.3	Medium-term batch experiments	104
4.4.4	Chemical extractions of solid substrates and precipitates after the medium-term sorption batch experiments.....	105
4.4.5	Sorption capacity by unit of volume	106
4.5	Conclusion.....	106
4.6	Appendix A. Supplementary Material	108
4.7	References	114

CHAPITRE 5	ARTICLE 3: REMOVAL OF NICKEL FROM NEUTRAL MINE DRAINAGE USING PEAT-CALCITE, COMPOST AND WOOD ASH IN COLUMN REACTORS	119
5.1	Introduction	121
5.2	Material and methods	123
5.2.1	Organic materials characterization and preparation	123
5.2.2	Column reactor design, set up, operating conditions	124
5.2.3	Water quality, sampling and analysis	126
5.2.4	Tracer test	128
5.2.5	Treatment and modeling of experimental data	129
5.2.6	Post-testing characterization	129
5.2.7	Chemical extractions following sequestration on spent organic materials	130
5.2.8	Geochemical modeling	130
5.3	Results and discussion	131
5.3.1	Column profiles	134
5.3.2	Post-testing characterization	136
5.3.3	Chemical extractions following sequestration on spent organic materials	139
5.3.4	Column performance, substrate properties and scale-up	140
5.4	Conclusion	141
5.5	Appendix A. Supplementary material	143
5.6	References	150
CHAPITRE 6	DISCUSSION GÉNÉRALE	155
6.1	Comparaison avec d'autres études	156
6.2	Contribution à l'avancement des connaissances	157
6.3	Réserve	159

CHAPITRE 7 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	161
RÉFÉRENCES.....	165
ANNEXES	182

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1: Géochimie d'échantillons d'eau filtrés (0.45 μ m) et non-filtrés prélevés sur le site de la mine ainsi que leur date d'échantillonnage..	10
Tableau 2.2 Points de charge nulle.....	28
Tableau 2.3 Résultats d'analyses SFX sur des cendres de bois	42
Table 3.1 Physicochemical characteristics of organic substrates used in adsorption and desorption experiments	54
Table 3.2 Comparison between experimental steady-state adsorbed [Ni] ($q_{e(\text{exp})}$), pseudo-second order and Elovich model fitting parameters for adsorption kinetic experiments	64
Table 3.3 Comparison between experimental steady-state desorbed [Ni] ($q_{e(\text{exp})}$), pseudo-second order and Elovich models for desorption experiments.....	65
Table 3.4 Nickel adsorption isotherm model fitting coefficients for the studied substrates	66
Table 3.5 Compilation of Langmuir model parameters for nickel adsorption from the literature and measured in this study	72
Table 4.1 Composition of an unfiltered field sample and the synthetic CND solutions used in short- and medium-term batch experiments.....	87
Table 4.2 Physico-chemical characteristics of substrates used in sorption experiments	89
Table 4.3 Nickel concentrations in extraction solutions following SPLP and SEP of solid substrates and precipitates recovered after medium-term batch sorption experiments.....	102
Table 4.4 Comparison between final adsorbed [Ni] ($q_{t(\text{final})}$) during short-term (24 hours) experiments in NaNO ₃ and in synthetic CND.....	103
Table 4.5 Percentages of nickel sequestered during short- (24 hours) and medium-term (56 days) sorption experiments.	105
Table 4.6 Number and distribution of reactors during short-term and medium-term batch experiments.	108

Table 4.7 Composition of filtered solutions following 21 days of equilibration in medium-term batch reactors used as input to VMINTEQ geochemical equilibrium model. Eleven elements (Al, Be, Bi, Cd, Sn, Fe, Pb, Se, Ti, Br, NO ₂) were not included in the models because they were below their respective detection limits (10 µg/L, 2 µg/L, 1 µg/L, 0.2 µg/L, 2 µg/L, 60 µg/L, 0.5 µg/L, 3 µg/L, 10 µg/L, 0.1 mg/L, 0.2 mg/L) in all reactor solutions.	110
Table 4.8 VMINTEQ equilibrium model results for solutions in batch reactors at t=21 days	113
Table 5.1 Physical properties and hydraulic parameters of low-cost organic materials used in column experiments	125
Table 5.2 Composition of an unfiltered field sample and of synthetic CND used in column experiments	127
Table 5.3 Physicochemical characterization of fresh and post-treatment organic materials	138
Table 5.4 Ni concentrations in extracting solutions following SEP and total digestion of spent organic materials	139
Table 5.5 Elemental composition (mg/kg) of solid organic materials.	143
Table 5.6 Nickel concentrations in extraction solutions following SEP on spent organic materials recovered from bottom and top sections of columns at dismantlement. An operational definition of each fraction can be found in text.	149

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1: Solubilité des hydroxydes métalliques en fonction du pH (tiré de de Repentigny et al. (2018)).....	7
Figure 2.2: Localisation des haldes à stériles et des effluents de la mine du Lac Tio	9
Figure 2.3: Formation de complexes entre la surface d'un oxyde hydraté et un ion (tiré de Stumm and Morgan (1996))	16
Figure 2.4: Isothermes de Langmuir et de Freundlich sur un graphique logarithmique double (modifié de Stumm and Morgan (1996))	24
Figure 2.5: Influence du pH sur la formation de complexes de surface entre des métaux et de l'oxyde de fer hydraté (Stumm and Morgan (1996))	32
Figure 2.6 Structure fondamentale de la cellulose (Tiré de Stokke et al. (2014))	37
Figure 2.7 Structures principales de l'hémicellulose se trouvant dans le bois dur. (a) montre la structure du glucuronoxylane et (b) celle du glucomannane. (Modifiée de Stokke et al. (2014)).....	38
Figure 2.8 Précurseurs de la lignine (tirée de Stokke et al. (2014)).	38
Figure 2.9 Résultats DRX de cendres de chaudière provenant de granules de bois (tirée de Febrero et al. (2015)).....	41
Figure 2.10 Molécules d'acide alginique de cellulose et de fucoïdane.....	44
Figure 3.1 Results of the kinetic adsorption (a) and desorption (b) experiments. Dissolved nickel concentrations with time of equilibration.....	62
Figure 3.2 Adsorbed (a) and desorbed (b) nickel concentrations (q_{tADS}) as a function of equilibration time during HCl-algae experiment and Elovich, PSO and PFO model fits. Empty symbols identify data used for model fitting.	63
Figure 3.3 Compost and peat adsorption isotherms with Langmuir and Freundlich model fits	67
Figure 3.4 Adsorption and desorption isotherms. Results are presented as average values from triplicate reactors, with error bars representing one standard deviation from the mean	68

- Figure 3.5 Model results for an open ($p\text{CO}_2 = 385 \text{ ppm}$) 0.05M NaNO_3 system with $[\text{Ni}]_{\text{tot}} = 7.0 \text{ mg L}^{-1}$ or $119 \text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$. Species with concentrations below $1 \text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ are not presented. (A) Nickel speciation as a function of pH, in the absence of DOC. (B) Nickel speciation as a function of DOC concentration at $\text{pH}=7.5$73
- Figure 3.6 Saturation with respect to $\text{NiCO}_{3(\text{s})}$ as a function of pH in an open ($p\text{CO}_2 = 385 \text{ ppm}$) 0.05M NaNO_3 system, in the absence of DOC.73
- Figure 3.7 Temporal evolution of pH during the kinetic adsorption (A) and desorption (B) experiments.74
- Figure 3.8 Adsorbed nickel concentrations as a function of time and Elovich model fits. Empty symbols identify data used for model fitting.....74
- Figure 3.9 Desorbed nickel concentrations during desorption experiment with pseudo-second order model fit. Empty symbols identify data used for model fitting75
- Figure 3.10 Initial and final pH values during adsorption equilibration experiment, for (A) samples with initial $[\text{Ni}] = 7 \text{ mg L}^{-1}$ ($119 \text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$) and (B) samples with initial $[\text{Ni}] = 103\text{mg L}^{-1}$ ($1750 \text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$).75
- Figure 3.11 Initial (full symbols) and final (empty symbols) pH during adsorption equilibration experiments as a function of initial nickel concentration.....76
- Figure 4.1 Modeled nickel speciation in an open CND_{ST} system with $[\text{Ni}]_{\text{tot}} = 7.45 \text{ mg/L}$ or $127 \text{ }\mu\text{mol/L}$. Species with concentrations below $1 \text{ }\mu\text{mol/L}$ are not presented.95
- Figure 4.2 Metal concentrations following pH adjustment of the CND_{ST} experimental solution. Vertical dotted lines represent $\text{NiCO}_{3(\text{s})}$ saturation for a fixed $[\text{Ni}]_{\text{tot}} = 7.45 \text{ mg/L}$ or $127 \text{ }\mu\text{mol/L}$ and calcite saturation for a fixed $[\text{Ca}] = 240 \text{ mg/L}$ or $5990 \text{ }\mu\text{mol/L}$95
- Figure 4.3 Dissolved Ni concentrations as a function of time in presence of each organic material tested. Initial Ni concentration was 7.45 mg/L in all reactors and duplicate results are presented for each pH tested.97
- Figure 4.4 Comparison of dissolved Ni concentrations as a function of pH measured during short-term experiments ($t \approx 6 \text{ h}$). Results are presented as average values from duplicate reactors, with error bars representing one standard deviation from the mean. Full symbols represent

results of experiments conducted at the natural pH of the substrates. Dashed line represents the initial Ni concentration.....	97
Figure 4.5 Temporal evolution of physico-chemical parameters during medium-term batch experiments	99
Figure 4.6 Fractionation of nickel, according to the SEP applied to solid substrates and precipitates recovered after medium-term batch sorption experiments.	101
Figure 4.7 Experimental conditions during (A) short-term and (B) medium-term batch experiments (experimental duplicate reactors).	109
Figure 4.8 Temporal evolution of solution pH during short-term batch experiments for the five materials tested.....	111
Figure 4.9 A) Surface sphagnum peat moss (LT-peat), manually crumbled B) Horticultural sphagnum peat moss (HD-peat) purchased from a local retailer (Home Depot, Montreal), sieved to less than 5 mm.	112
Figure 5.1 (a) Outlet dissolved Ni concentration ($HRT_v \sim 16.5$ h). (b) Mid-column (P2 port) dissolved nickel concentrations with Sauty model fits ($HRT_{v_{P2}} \sim 9$ h). Dashed line represents the mean inflowing Ni concentration.....	132
Figure 5.2 Variation of physicochemical parameters at column outlet port. Mean inflow parameters (when available) are represented by the straight dashed line.	134
Figure 5.3 Mean Eh measurements in liquid samples taken from column ports at time =11 weeks. Results are presented as the average parameter from duplicate columns with error bars representing one standard deviation from the mean.....	135
Figure 5.4 Final pore water Fe and sulfides concentrations in (a) compost columns (time = 17 weeks) and (b) peat-calcite columns (time = 11 weeks)	136
Figure 5.5 Fractionation of Ni, according to the SEP applied to spent organic materials sampled from bottom and top sections of columns at dismantlement.....	140
Figure 5.6 Setup of up flow column reactors	144

- Figure 5.7 Initial hydraulic conductivity measurements inside the gravity fed columns under varying gradients. (B) Final hydraulic conductivity measurements inside the synthetic CND fed columns as a function of flow rates.....144
- Figure 5.8 Sulfate breakthrough curves measured at the outlet port during tracer test. Dashed line represents the mean inflow sulfate concentration.145
- Figure 5.9 Normalised sulfate breakthrough curves measured during tracer test with Sauty model fits. In model fits, t_{HRT} corresponds to $\text{HRT}_{\text{exp}(48\text{h})}$ values. P_e number was determined by visual adjustment of the model to the experimental data.145
- Figure 5.10 Nickel speciation in synthetic CND as a function of pH under closed system conditions using data from Table 5.1 ($[\text{Ni}]_{\text{tot}} = 4.05 \text{ mg/L}$ or $69 \text{ } \mu\text{mol/L}$). Species with concentrations below $1 \text{ } \mu\text{mol/L}$ are not presented.....146
- Figure 5.11 Outflow cation and sulfate concentrations during column experiments. Mean inflow cation and sulfate concentrations are represented by the straight dashed line. Iron concentrations were not analysed in the first 6 weeks of the compost experiment.147
- Figure 5.12 Final pore water nickel concentrations in columns taken at time =11 weeks for the wood ash and peat-calcite columns and at time = 17 weeks for the compost columns. The y axis represents the height of the sampling port in columns.148
- Figure 5.13 Iron precipitates on one of the compost columns top covering plate. Pictures taken (A) the day of dismantlement and (B) two weeks after dismantlement.....148
- Figure 5.14 Temporal evolution of calcite saturation indexes according to Vminteq models performed using the monitored parameters (pH, E_{H} , alkalinity, DOC, Ca, Mg, K, Na, Mn, Fe, SO_4^{2-} and Cl^-) in treated waters.149

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

AAS	Atomic Adsorption Spectrometry/Spectrométrie d'absorption atomique
AEC	Anionic exchange capacity/Capacité d'échange anionique
AMD/DMA	Acid Mine Drainage/Drainage minier acide
BOD/DBO	Biological Oxygen Demand/Demande biologique en oxygène
SRBR/BPSR	Sulfate Reducing Bioreactor/Bioréacteur passif sulfato-réducteur
CALP	Controlled Acidity Leaching Protocol
CEC	Cation Exchange Capacity/Capacité d'échange cationique
C _{inorg}	Total Inorganic Carbon/Carbone inorganique total
CND/DNC	Contaminated Neutral Drainage/Drainage neutre contaminé
COD	Chemical Oxygen Demand/Demande chimique en oxygène
C _{org}	Total Organic Carbon/Carbone organique total
C _{org+g}	Total Organic and Graphitic Carbon/Carbone organique et graphitique total
C _{TOT}	Total Carbon/Carbone total
DOC	Dissolved Organic Carbon/Carbone organique dissous
E _H	Oxidation-reduction potential with respect to the Standard Hydrogen Electrode
FTIR	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy/Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)
Gs/Dr	Specific Gravity/Densité relative
HRT/TRH	Hydraulic Retention Time/Temps de résidence hydraulique
<i>I</i>	Ionic Strength/Force ionique
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma-atomic Mass Spectrometry/Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif
IEP	Isoelectric Point/Point isoélectrique

k_{sat}	Saturated Hydraulic Conductivity/Conductivité hydraulique saturée
MDL	Method Detection Limit/Limite de détection de la méthode
ORP/POR	Oxidation-Reduction Potential/Potentiel d'oxydo-réduction
$p\text{CO}_2$	CO_2 Partial Pressure/Pression partielle du CO_2
PFO	Pseudo-First Order/Pseudo-premier ordre
PSO	Pseudo-Second Order/Pseudo-deuxième ordre
PZC	Point of Zero Charge/Point de charge nulle
PZNC	Point of Zero Net Charge
PZNPC	Point of Zero Net Proton Charge
Q	Flow Rate/Débit
RPM	Revolution Per Minute/Révolution par minute
SEM-EDS	Scanning Electron Microscope with X-Ray Energy Dispersion
SEP	Sequential Extraction Procedure/Procédure d'extraction séquentielle
SI	Saturation Index/Indice de saturation
SPLP	Synthetic Precipitation Leaching Procedure/Procédure de lixiviation par précipitation synthétique
SSA	Specific Surface Area/Surface spécifique
TOC/COT	Total Organic Carbon/Carbone organique total
XRD/DRX	X-Ray Diffraction Spectroscopy/Spectroscopie à diffraction de rayon-X
XRF/SFX	X-Ray Fluorescence Spectrometry/Spectrométrie de fluorescence des rayons-X

LISTE DES ANNEXES

Annexe A – Protocole des essais cinétiques (NaNO_3 0.05M)	182
Annexe B – Protocole des essais d'équilibration (NaNO_3 0.05M)	188
Annexe C – Protocole des essais moyen-terme en mode cuvée (DNC synthétique)	193
Annexe D – Protocole des essais en colonnes.....	199

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Contexte de l'étude

Le drainage minier contaminé par les métaux est dû à l'oxydation naturelle des sulfures dans les rejets miniers, en présence de l'eau et de l'oxygène, et constitue un défi environnemental majeur auquel doit faire face l'industrie minière. Selon la législation en vigueur, l'eau contaminée provenant des rejets miniers doit être traitée avant d'être rejetée dans l'environnement. Durant les opérations minières, on enlève les métaux des effluents contaminés par des méthodes actives dans des usines de traitement. Lors de la réhabilitation finale, ces mesures doivent être remplacées par des méthodes passives et plus économiques à long terme. Le plan de restauration d'une mine combine en général une méthode de restauration visant à limiter la génération de drainage contaminé et une méthode passive de traitement des effluents.

Au cours des 30 dernières années, des approches passives ont été développées majoritairement en réponse à des problématiques de drainage minier acide (DMA), et il existe peu de connaissances à ce jour concernant le traitement passif du drainage minier neutre contaminé (DNC). Le DNC est caractérisé par un pH neutre (6-9) et des concentrations en métaux qui excèdent les valeurs maximales admissibles. Il est généralement moins contaminé que le DMA, et, par conséquent, il serait envisageable d'utiliser des méthodes moins coûteuses pour le traiter. Par exemple, l'utilisation d'un bioréacteur sulfato-réducteur permet de traiter le DMA par un mécanisme combinant la réduction des sulfates et la précipitation des sulfures métalliques, et des mécanismes de précipitation/coprécipitation d'hydroxydes, d'hydroxy-sulfates et de carbonates. Toutefois, ce type de système nécessite un temps de résidence hydraulique (TRH) important (en jours) et donc nécessite beaucoup d'espace, et il n'est possiblement pas la solution optimale pour traiter les faibles concentrations en métaux et en sulfates typiques du DNC.

Pour le DNC, on pourrait envisager un traitement par sorption, un mécanisme simple et rapide qui nécessiterait des TRH de l'ordre d'heures, réduisant ainsi la taille du système. De nombreuses études montrent que les ions métalliques peuvent être immobilisés de manière rapide et efficace par une multitude de substrats naturels ou de rejets solides industriels peu coûteux. Cependant, compte tenu des conditions expérimentales variables, une comparaison entre ces études et entre les différents matériaux testés est difficile. Afin de choisir un substrat, il faut donc sélectionner

plusieurs matériaux prometteurs et comparer leur performance en vue du traitement d'un effluent en particulier. Ces matériaux doivent fixer les métaux visés de manière rapide et stable, et leur dégradation ne doit pas affecter la performance globale du système. De plus, pour limiter les coûts de transport, ces matériaux doivent être disponibles à proximité de la mine.

Dans le cadre de ce projet nous évalueront le potentiel de cinq matériaux sorbants dans le but de proposer un mélange réactif qui pourrait permettre le traitement du drainage de la mine du Lac Tio (Québec, Canada), un effluent neutre contaminé au nickel qui dépasse occasionnellement la réglementation provinciale en vigueur (de 0.5 mg/L et 1 mg/L pour la moyenne mensuelle et la valeur maximale permise, respectivement). Ces matériaux ont été sélectionnés en prenant en compte leur coût potentiel et leur bonne affinité de surface pour les métaux divalents dans des conditions de pH neutre. Cet ensemble de substrats contient deux substrats organiques (sciures de bois et algues), deux substrats organiques humiques (tourbe et compost) et un substrat d'origine organique (cendres de bois).

À l'heure actuelle, seuls des essais sur une période de plusieurs mois pourront nous permettre d'identifier le meilleur substrat et de passer aux essais pilotes. Cependant, il serait possible d'optimiser le choix d'un substrat en se fiant à certains paramètres clés liés à leurs propriétés de surface (ex. point de charge zéro, capacité d'échange cationique, surface spécifique, nombres de sites de sorption) et à leur propriétés physico-chimiques (pH, DOC, C_{TOT} , densité).

1.2 Hypothèses de recherche

- 1) Il est possible de traiter efficacement le DNC à l'aide d'un système à court TRH (en heures) basé sur la sorption en utilisant des matériaux naturels résiduels.
- 2) Il est possible de sélectionner un matériau organique sorbant peu coûteux et performant en procédant uniquement à un certain nombre de tests préliminaires rapides.

1.3 Objectifs

- 1) Identifier, parmi cinq substrats (sciures de bois, cendres de bois, tourbe, compost, et algues brunes) le ou les meilleur(s) candidat(s) pour le traitement passif du drainage minier neutre (similaire à celui de la mine du Lac Tio) lors d'essais en mode cuvée à court- et moyen-terme.

- a) Déterminer pour des conditions identiques et en l'absence d'ions compétiteurs, la capacité de sorption et de désorption de chaque substrat pour le nickel, ainsi que la cinétique de ces réactions;
 - b) Évaluer l'effet du pH et de la présence des autres ions du DNC sur la capacité de sorption des substrats;
 - c) Comparer la performance à moyen-terme (56 jours) des substrats les plus performants et déterminer dans quelles mesures la dégradation biotique et abiotique affectent leurs performances;
 - d) Déterminer dans quelle fraction du solide ou sous quelle forme le nickel est retenu à la surface des substrats.
- 2) Comparer la performance de trois matériaux prometteurs lors d'essais de sorption en colonnes à court TRH.
- a) Déterminer les paramètres hydrauliques et géochimiques dans les différentes colonnes;
 - b) Déterminer si chaque substrat permet de maintenir la concentration en nickel de l'effluent sous 0,5mg/L, lorsque soumis à un flot continu de DNC avec une concentration en nickel supérieure à 0,5mg/L sur une période de plusieurs mois;
 - c) Prédire au meilleur des connaissances la capacité de sorption à long terme des substrats (m^3 d'effluent traité/ m^3 substrat);
 - d) Mesurer, au sein de différents horizons dans la colonne, le contenu en nickel du solide post-traitement et déterminer dans quelle fraction du solide ou sous quelle forme le nickel est retenu à la surface des substrats.
- 3) Identifier les paramètres clés qui permettront d'optimiser la conception du système de traitement, mais aussi de faciliter le choix de substrats pour le traitement d'autres DNC.
- a) Déterminer les propriétés de surface (point de charge zéro, capacité d'échange cationique, surface spécifique, capacité de sorption) et les paramètres physico-chimiques (pH, DOC, C_{TOT} , densité) des cinq substrats et évaluer l'influence de ces paramètres sur la performance des matériaux en termes d'enlèvement du nickel et de longévité du traitement.

1.4 Originalité de l'étude

L'originalité de ce projet se situe au niveau (1) de la comparaison rigoureuse des propriétés de sorption et de rétention du nickel par différents matériaux organiques, (2) de l'évaluation critique des modèles cinétiques et des isothermes de sorption pour la comparaison des résultats, (3) de l'approfondissement des connaissances quant aux mécanismes de rétention du nickel, (4) de la comparaison de la performance de trois matériaux organiques lorsque testés individuellement pour le traitement d'un DNC en mode batch et en écoulement continu, et (5) de la mise en évidence des paramètres clés qui serviront à optimiser le choix d'un substrat en contexte de DNC.

1.5 Organisation de la thèse et principales contributions

La présente thèse comporte 6 chapitres dont les chapitres 3, 4 et 5 sont des articles scientifiques acceptés ou soumis pour publication potentielle dans des revues avec comité de lecture.

Le chapitre 2 présente une revue de littérature sur les sujets suivants : 1) la problématique du DNC et les méthodes envisagées pour le traitement passif de ce type d'eau minière contaminée, 2) les différents mécanismes de sorption, 3) les modèles les plus couramment utilisés pour décrire les résultats des tests de sorption, 4) les paramètres liés aux propriétés de surface des matériaux, 5) les matériaux organiques testés dans la présente étude et 6) le comportement du nickel dans les systèmes aqueux.

Le chapitre 3 (Article #1) est une étude de sorption comparative des cinq matériaux organiques sélectionnés. Son objectif est d'évaluer la vitesse et la capacité maximale de sorption du nickel sur différents matériaux en l'absence d'autres ions compétiteurs, ainsi que leur capacité à retenir le métal lors de tests de désorption. Ce chapitre traite des objectifs 1a et 3.

Le chapitre 4 (Article #2) est une étude de sorption à court- et moyen-terme comparant la performance des différents matériaux organiques en présence d'un DNC synthétique contaminé au nickel. Dans cet article, les essais court-terme visent à évaluer l'effet du pH et de la présence d'autres ions sur la sorption du nickel tandis que les essais moyen-terme visent à tester la performance des matériaux sur une période de quelques semaines et à évaluer le fractionnement et le potentiel de remobilisation du nickel dans les matériaux post-essais. Ce chapitre traite des objectifs 1b, 1c, 1d et 3.

Le chapitre 5 (Article #3) est une étude comparative de trois matériaux testés en conditions d'écoulement continu à des TRH semblables pour une période de 2,5 à 4 mois. Il vise à comparer les conditions géochimiques et hydrauliques dans les différentes colonnes, à évaluer le fractionnement et le potentiel de remobilisation du nickel dans les matériaux post-essais, à comparer la performance des matériaux et à estimer le volume de matériel nécessaire pour traiter le DNC du Lac Tio à un débit de $10 \text{ m}^3/\text{h}$ pour une période d'un an. Ce chapitre traite des objectifs 2 et 3.

Le chapitre 6 présente en cinq points les principales contributions de l'ensemble du travail. Une conclusion finale suivie de recommandations pour les travaux futurs sont présentés au chapitre 7.

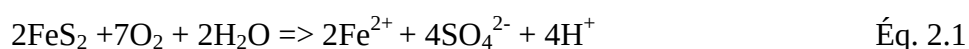
Une contribution supplémentaire de l'auteure dans le cadre de ce doctorat consiste en sa participation aux travaux expérimentaux, à la rédaction et à la publication d'un autre article scientifique (Bakatula et al. 2018) portant sur la détermination des points de charge zéro des matériaux organiques utilisés dans cette thèse.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

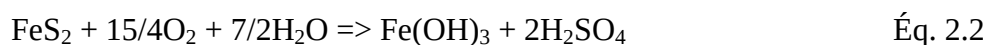
2.1 Problématique et traitement du DNC

2.1.1 Conditions de formation du DNC

Le DNC se forme lors du passage de l'eau de pluie dans les haldes à stériles. C'est le contact entre les sulfures contenus dans les stériles, l'eau, et l'oxygène, ainsi que souvent la catalyse des microorganismes qui engendre les réactions d'oxydation et qui mène à la production d'un drainage minier contaminé. L'oxydation des sulfures peut être illustrée en premier lieu par l'oxydation de la pyrite (FeS_2), le sulfure le plus commun :



Cette réaction produit de l'acidité et elle peut être suivie d'une série de réactions chimiques et biochimiques, notamment l'oxydation du fer ferreux et la précipitation d'(oxy)hydroxydes de fer, qui peuvent également contribuer à l'augmentation de l'acidité et faire diminuer le pH de l'effluent. L'ensemble de ces réactions peut être combiné et décrit par une seule réaction globale :



Dans certains contextes, ces réactions mènent à la production d'un DMA. Dans d'autres contextes, l'acidité produite peut être neutralisée au sein de la halde, dû à la présence de minéraux neutralisants tels que des carbonates ou des silicates. Le type de drainage généré par les haldes à stériles d'un projet minier dépendra de la quantité et du type de sulfures ainsi que de la présence ou de l'absence de minéraux neutralisants. Un DNC est généré lorsque le pH de l'effluent se maintient entre 6 et 9,5, suite aux réactions d'oxydation et de neutralisation.

La solubilité de plusieurs métaux diminue avec l'augmentation du pH, tel qu'illustré par la Figure 2.1. Ainsi, à pH neutre, certains métaux comme le fer trivalent (Fe^{3+}), le cuivre et l'aluminium précipitent sous forme d'hydroxydes. Certains autres métaux, comme le fer bivalent (Fe^{2+}), le nickel et le zinc par exemple, demeurent solubles à des pH neutres et peuvent s'accumuler dans l'effluent à des niveaux qui dépassent les normes environnementales en vigueur. La précipitation complète des hydroxydes de nickel se produit à une valeur de pH minimale de 9,3, et à des valeurs de pH minimales de 8,4 et de 7,2 pour les hydroxydes de zinc et de cuivre

respectivement (Loy and Consultants 1973). L'enlèvement efficace des métaux lors du traitement d'un effluent minier pourrait nécessiter un pH de 8.5 ou plus pour le nickel et un pH de 9.5 ou plus pour le zinc (Stantec Consulting 2004).

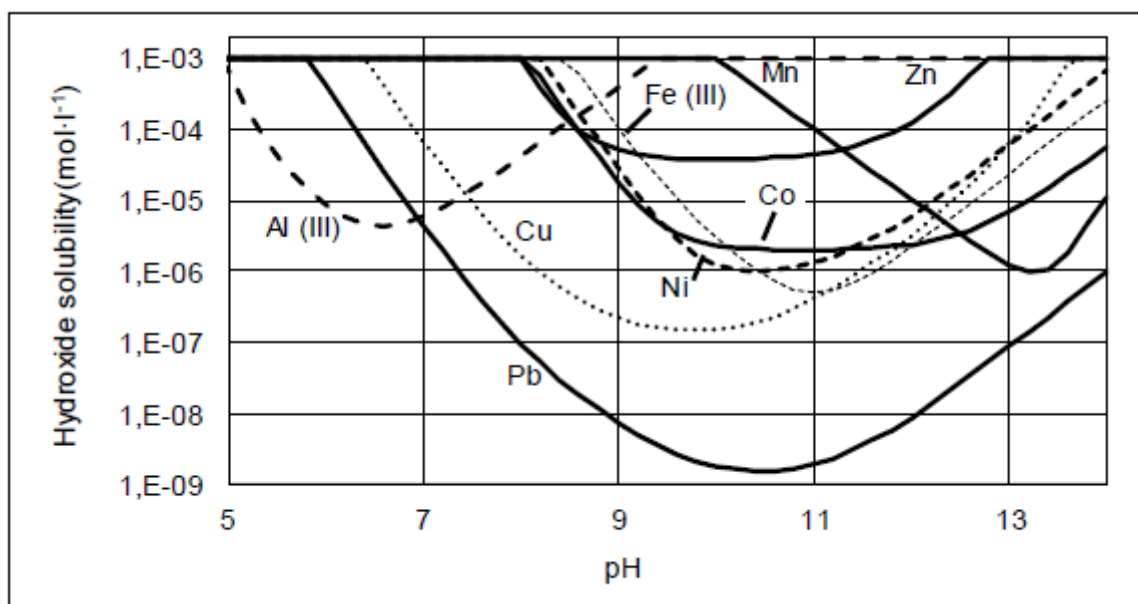


Figure 2.1: Solubilité des hydroxydes métalliques en fonction du pH (tiré de de Repentigny et al. (2018))

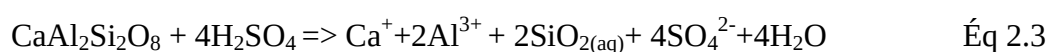
2.1.2 Contexte de la mine du Lac Tio

La mine du Lac Tio est une mine à ciel ouvert localisé au Québec, à 43 km au nord-est de la ville de Havre-Saint-Pierre. Depuis 1950, on y exploite le plus gros gisement d'ilménite massive au monde, et le propriétaire actuel, la compagnie minière Rio Tinto, Fer et Titane, prévoit une durée de vie de la mine d'encore au moins 40 ans. Les stériles de la mine, une gangue composée majoritairement de plagioclases calciques, d'hémo-ilménite et contenant des traces de sulfures (Plante et al. 2010; Plante et al. 2015), sont disposés sur le site en trois haldes : la Halde Petit-Pas, la Halde Leo et la Halde Puyjalon. L'eau qui percole dans ces halles oxyde les sulfures, et génère un drainage minier neutre qui s'écoule ensuite par quatre effluents (Figure 2.2).

La pyrite est le sulfure prédominant dans les stériles de la mine du Lac Tio, où l'on trouve également de très petites quantités de millérite (NiS) et de chalcopryrite (CuFeS₂). Certains grains

de pyrite montrent un enrichissement en nickel qui peut atteindre jusqu'à 10% pour certaines zones (Plante et al. 2015). Outre le nickel, le fer et le cuivre, les sulfures de la mine du Lac Tio libèrent du cobalt et du zinc (Plante 2010). Des modélisations thermodynamiques indiquent que la précipitation de minéraux secondaires de Cu et de Fe permet, du moins en partie, de maintenir ces métaux à des concentrations faibles (Plante 2010). Toutefois, les conditions thermodynamiques ne sont pas favorables à la précipitation de minéraux secondaires contenant du nickel (Pépin 2009). Une certaine proportion du nickel, du cobalt et du zinc libéré lors de l'oxydation des sulfures est retenue par sorption sur les minéraux des stériles (Plante 2010). Pour cette raison, les stériles altérés, dont les sites de sorption sont pratiquement saturés, génèrent plus de nickel en solution que les stériles frais.

Le minéral neutralisant prédominant dans les haldes à stériles est un plagioclase calcique proche de la labradorite ((Ca, Na)(Si, Al)₄O₈) (Plante et al. 2015). La réaction de neutralisation par ce type de plagioclase peut être illustrée par la réaction suivante :



La neutralisation de l'effluent par les plagioclases et les autres minéraux de la gangue produit des cations métalliques légers tels que le calcium ou le sodium, qui demeurent en solution. L'effluent de la mine se maintient généralement à des pH entre 6,5 et 7,8, et il n'est pas prévu à long terme qu'un pH acide soit généré (Pépin 2009; Plante 2010; Plante et al. 2015). La température sur le site de la mine oscille au courant de l'été (mai à octobre) entre -3 et 22°C avec une moyenne de 10.6 °C, et la moyenne annuelle de température enregistrée à la station météorologique de l'aéroport de Sept-Île (200 km à l'OSO de la mine) est de 2.62 °C (Pépin 2009; Plante 2010).



Figure 2.2: Localisation des haldes à stériles et des effluents de la mine du Lac Tio

Selon le rapport de développement durable de la compagnie (QIT 2007), le monitoring annuel des quatre effluents indique un dépassement de la norme québécoise de 0,5 mg/L pour le nickel lors de 34% des mesures. Depuis 2008, un système de traitement temporaire par ajout d'agents coagulants permet de conserver les niveaux de nickel en deçà de la norme (RTFT 2008; RTFT 2012; RTFT 2017). Depuis 2013, un projet pilote d'usine de traitement basée sur la technologie de la résine échangeuse d'ion est à l'étude. Peu de données concernant la géochimie des effluents de la mine du Lac Tio sont disponibles. Le Tableau 2.1 résume la géochimie de quelques échantillons d'eau filtrés (0,45 µm) et non-filtrés prélevés sur le site de la mine ainsi que leur date d'échantillonnage.

Tableau 2.1: Géochimie d'échantillons d'eau filtrés (0.45µm) et non-filtrés prélevés sur le site de la mine ainsi que leur date d'échantillonnage.

Paramètre	Unités	Échantillons non-filtrés			Échantillon filtré (0.45 µm)
		(2016-01-21)	(2016-03-17)	(2016-05-19)	(2016-07-12)
Al	mg/L	< 0,01	0.02	0.03	0.02
As	mg/L	< 0,0003	< 0,0003	< 0,0003	< 0,0003
Cd	mg/L	0.0008	0.0007	0.0003	0.0005
Ca	mg/L	241	268	97.1	197
Cr	mg/L	0.0007	0.0010	0.0010	< 0,0005
Co	mg/L	0.858	0.751	0.229	0.377
Cu	mg/L	0.0494	0.0341	0.0345	0.0340
Fe	mg/L	0.06	0.13	0.29	< 0,03
Mg	mg/L	64.6	75.6	23.4	50.4
Mn	mg/L	0.415	0.452	0.077	0.153
Hg	mg/L	< 0,00001	< 0,00001	< 0,00001	ND
Mo	mg/L	0.0008	0.0004	0.0007	0.0006
Ni	mg/L	2.27	2.61	0.88	1.37
Pb	mg/L	0.0007	0.0009	0.0007	0.0006
K	mg/L	4.0	< 0,2	2.5	4.3
Na	mg/L	59.8	63.7	32.4	56.8
Zn	mg/L	0.517	0.484	0.165	0.289
SO ₄ ²⁻	mg/L	891	1000	ND	ND
Cl ⁻	mg/L	76	88	40	ND
Solides dissous	mg/L	1460	1610	562	ND
Turbidité	UTN	0.2	0.6	1.1	ND
Alcalinité	mg/L	49	50	27	ND
pH	-	7.44	7.30	7.09	ND
Carbone organique dissous	mg/L	ND ¹	ND	ND	1.9

¹ Mesure non-effectuée ou résultats non-disponibles.

Si plusieurs études passées se sont penchées sur la minéralogie des stériles, les mécanismes influençant la géochimie du drainage et la prédiction du drainage de la mine du Lac Tio (Demers et al. 2013; Pépin 2009; Plante 2010), peu de travaux ont été menés à ce jour sur le traitement à long terme des effluents de la mine.

Dans une récente thèse de doctorat réalisée à l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT) (Hamani 2020), le potentiel de différents mélanges réactifs à séquestrer des métaux à partir d'un DNC synthétique dont la composition en métaux (Ni, Mn, Zn) reproduisait des

concentrations typiques de cas réels au Québec a été évalué. L'objectif de ce projet était d'évaluer la capacité d'un système de traitement de type BPSR (bioréacteur passif sulfato-réducteur) pour le traitement du DNC. Dans le cadre de ce projet, plusieurs mélanges de matériaux organiques, conçus initialement pour le traitement du DMA par BPSR, ont été testés lors d'essais de sorption à court terme, d'essais en batch à moyen terme, et d'essais en colonnes à long terme. Les différents mélanges testés ont été faits à partir des matériaux suivants : copeaux d'érable, sciures d'érable, fumier de volaille, compost de feuilles, tourbe de sphaigne, et cendres de bois. Les résultats des essais en colonnes (10,4 L) effectués dans le cadre de cette étude montrent que malgré les différences significatives entre les différents types de mélanges à générer des conditions favorables à la sulfato-réduction, les performances de traitement ont été similaires dans toutes les colonnes, et ce, peu importe si le TRH était de 1,5 ou de 3 jours. De plus, l'efficacité d'enlèvement des métaux a été élevée pour le nickel et le zinc, tandis que pour le manganèse le traitement a été inefficace. Enfin, le nickel a été fixé en quasi-totalité dans le bas des colonnes ayant reçu une alimentation ascendante ce qui suggère la présence de réactions rapides, pouvant être attribuées à des mécanismes abiotiques, tels que la sorption.

La principale différence entre la thèse de Hamani (2020) et ce travail est que dans le projet réalisé précédemment, des mélanges de matériaux (similaires aux mélanges réactifs utilisés dans le traitement passif du DMA) ont été testés, tandis que le présent projet testera chaque substrat individuellement.

2.1.3 Traitement du DNC

De manière générale, le DMA a été plus étudié que le DNC et il y a peu de connaissances disponibles actuellement sur le traitement passif du DNC. Seuls quelques essais en laboratoire (Ben Ali et al. 2019; Benavente et al. 2011; Calugaru et al. 2016; Calugaru et al. 2017; de Repentigny et al. 2018; Jones et al. 2015; Warrender and Pearce 2007) et à l'échelle pilote (Mayes et al. 2009; Nuttall and Younger 2000; Sapsford and Williams 2009; Sung et al. 2015; Trumm and Pope 2015; Warrender et al. 2011) concernent spécifiquement le traitement de DNC. Dans ces études, la méthode de traitement choisie semble dépendre du contenu en fer du DNC. Lorsque les concentrations en fer sont suffisamment élevées (20-200 mg/L), des méthodes basées sur l'oxydation du fer et la précipitation des (oxy)hydroxydes de fer sont utilisées (Burrows et al. 2017; Sapsford and Williams 2009; Sung et al. 2015; Trumm and Pope 2015). Lorsque les

concentrations en fer sont faibles (0-0,02 mg/L) ou non spécifiées, des méthodes basées sur la sorption ou la précipitation de métaux à la surface ou au contact de matériaux réactifs sont utilisées (Jones et al. 2015; Lee et al. 2018; Mayes et al. 2009; Nuttall and Younger 2000; Warrender et al. 2011). Un enjeu important du traitement des effluents neutres à faibles concentrations en fer, outre le fait que la remédiation ne soit pas favorisée par la coprécipitation des métaux sur les (oxy)hydroxydes de fer, est la présence de concentrations élevées en cations majeurs (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) provenant des minéraux neutralisant de la gangue et qui nuisent au traitement par leur compétition pour les sites de sorption (Warrender and Pearce 2007).

En Grande Bretagne, lors d'un essai pilote d'une durée de 2,5 semaines, Warrender et al. (2011) ont testé la capacité de cinq matériaux réactifs à traiter un effluent minier contenant (en moyenne) 23,5 mg/L de Zn, 0,5 mg/L de Pb, et 0,05 mg/L de Cd. Le TRH durant ces essais était de 15 minutes. Quatre des matériaux réactifs (compost, rejets de carapaces de buccin, ocre provenant du système de traitement d'eau d'une mine de charbon, et scories) qui avaient initialement montré un haut niveau de rétention des métaux (>75%), n'ont pas toléré les concentrations élevées en métaux sur des longues périodes de temps; leurs sites de sorption s'étant saturés en zinc après que moins de 200 L d'eau aient été traités. Seul le cinquième matériau, des cendres volantes provenant d'une centrale alimentée à la tourbe, a montré un bon potentiel de traitement à long terme. Selon les auteurs, la grande capacité des cendres volantes à séquestrer le zinc s'explique par leur contenu élevé en CaO , dont la dissolution a augmenté le pH de l'effluent jusqu'à des valeurs proches de pH 12, entraînant la précipitation d'hydroxydes de zinc. Enfin, selon l'évaluation faite, une cellule de 6,8 m³ et contenant 5,6 t de cendres pourrait traiter 90% de la charge totale en métaux de cet effluent, qui possédait un débit 10L/min, sur une période d'un an (Warrender et al. 2011).

Toujours en Grande-Bretagne, un traitement par précipitation de smithsonite (ZnCO_3) lors du passage d'un effluent contenant en moyenne 7.33 mg/L de Zn dans un drain calcaire en système fermé a été testé sur une période de trois mois (Nuttall and Younger 2000). Ce pilote de terrain, dont le TRH était de 14h, a permis une diminution de 22%, en moyenne, de la concentration en zinc dans l'effluent.

En Nouvelle-Zélande, l'étape finale d'un système de traitement dont le but était d'enlever le manganèse d'un effluent partiellement traité qui avait une concentration moyenne de 11.9 mg/L

Mn, a été opérée sur une période de 60 jours (Trumm and Pope 2015). Ce système a eu une efficacité moyenne de 85% et était basé sur la précipitation du manganèse sous forme de carbonates et d'(oxy)hydroxydes, dans un lit de scories. Le temps de résidence a varié entre 4h et 51h au cours de l'essai.

Enfin, en Grande-Bretagne, un essai pilote d'une durée de dix mois a été mené par Mayes et al. (2009) afin de traiter un effluent avec une concentration de 1.5 mg/L de Zn. Leur système de traitement, qui a eu une efficacité moyenne de 32%, était basé sur la sorption du zinc à la surface de granules d'oxyde ferrique hydratés (ocre) récupérées d'un système de traitement des eaux d'une mine de charbon. Le système a également engendré la coprécipitation du Zn avec des minéraux secondaires de calcite suite à la dissolution du ciment portland qui liait les granules de fer au début du traitement. Le TRH de ce système était de 49 minutes. Cet essai pilote a également démontré qu'un processus de bioaccumulation par des algues permettait de retenir davantage de Zn durant les mois d'été. De récents travaux de laboratoire par cette équipe de recherche montrent que des biofilms cultivés et maintenus en conditions contrôlées sont une avenue intéressante pour le traitement des effluents minier neutre (Jones et al. 2015). Selon ces auteurs, si l'efficacité des biofilms est comparable à celle des autres types de traitement (ex. bioréacteurs ou matériaux sorbants à faible coût), le faible TRH et la longévité du traitement sans maintenance rendent cette option prometteuse.

2.1.4 Matériaux sorbants

La tendance globale vers des règlements plus stricts face à la qualité des effluents miniers favorise la recherche sur l'utilisation de matériaux sorbants à faibles coûts (Zhou and Haynes 2010), car la plupart des technologies existantes sont chères ou inefficaces pour traiter des concentrations en métaux lourds inférieures à 100 mg/L (Abdolali et al. 2014). Ces dernières années, une multitude de matériaux organiques et inorganiques, naturels ou sous forme de rejets industriels ont été testés, et plusieurs articles passent en revue ces travaux (Das et al. 2008; Iakovleva and Sillanpaa 2013; Westholm et al. 2014; Zhou and Haynes 2010). Les conclusions de ces études sont les suivantes : 1) plusieurs matériaux peuvent retirer une grande partie des métaux en solution et ainsi se substituer au charbon activé et aux résines commerciales échangeuses d'ions (Westholm et al. 2014; Zhou and Haynes 2010); 2) la grande majorité des travaux publiés à ce jour se basent sur des essais en laboratoire et plus de travaux en conditions réelles de terrains

sont requis (Westholm et al. 2014); 3) la comparaison entre les différents travaux est difficile, voire trompeuse, car les paramètres opérationnels (force ionique, pH, température, ratio sorbant/sorbat) varient d'une étude à l'autre, alors qu'une comparaison entre divers matériaux dans des conditions identiques est nécessaire afin d'établir une véritable comparaison (Westholm et al. 2014; Zhou and Haynes 2010); 4) il y a peu de connaissances disponibles concernant l'adsorption compétitive de métaux en solution (Iakovleva and Sillanpaa 2013).

Les matériaux sorbants peuvent être utilisés de deux façons : 1) comme échangeurs d'ions pouvant être régénérés et réutilisés ou 2) comme capteurs d'ions dont on dispose à la fin de leur durée de vie utile (Zhou and Haynes 2010). Dans un contexte de traitement passif, la deuxième option est préconisée car ce type de système sous-entend une maintenance minimale. Ainsi, les matériaux sorbants devront être stables, et les métaux devront y être solidement liés (Zhou and Haynes 2010). Avec le temps, les biosorbants, des matériaux biologiques non-vivants utilisés pour la sorption des métaux (Cazon et al. 2014), se dégraderont et relargueront possiblement les métaux adsorbés à leur surface. Ces matériaux pourraient être incinérés avec leurs contenus en métaux avant leur disposition finale, ou encore subir un traitement de stabilisation/solidification (Zhou and Haynes 2010). Selon Zhou and Haynes (2010), l'efficacité à long terme des traitements basés sur l'utilisation du compost ou de d'autres matériaux organiques pour séquestrer les métaux de manière stable et durable n'a pas encore été démontrée. Des conditions de terrain qui favoriseraient la décomposition de la matière organique pourrait engendrer une perte de matière organique et par conséquent une perte de la capacité de sorption de ces matériaux. Des conditions favorisant l'accumulation de matière organique (ex. couverture de sol) pourraient être requises afin de maintenir l'intégrité des matières organiques sorbantes et l'immobilisation des métaux (Zhou and Haynes 2010).

2.2 Mécanismes de sorption

Le terme sorption possède différents sens dans la littérature. Le premier sens du mot est très large, c'est le terme qui définit non seulement les interactions de surface (2D) entre deux phases mais aussi les interactions d'interpénétration (3D). La sorption se divise en deux grandes catégories de phénomènes : l'adsorption et l'absorption. L'absorption se produit lorsque les molécules ou les atomes d'un sorbat pénètrent dans la structure d'un sorbant de manière uniforme et forment une solution avec celui-ci. L'adsorption est plutôt définie comme l'accumulation

d'une substance à l'interface entre deux phases (ex. liquide-solide, liquide-gaz etc.) (Naja and Volesky 2011; Weber et al. 1991). Dans le traitement des effluents contaminés en métaux, les notions d'adsorption à l'interface solide-liquide nous intéressent plus particulièrement et elles seront approfondies dans le texte suivant. D'autres sens donnés au mot sorption y seront également exposés.

2.2.1 Adsorption

Dans un système solide liquide, la phase solide est l'adsorbant et la substance qui s'accumule à sa surface est l'adsorbat. Lorsqu'une réaction de surface entraîne l'enrichissement d'une substance à l'interface solide-liquide on parle d'adsorption positive ou encore simplement d'adsorption. Si par contre une substance est remise en solution on parle d'adsorption négative ou de désorption. Au début d'une réaction d'adsorption, l'adsorbat est présent en solution mais pas à la surface du solide. C'est la différence de concentration entre la solution et la surface du solide qui engendre la réaction. L'adsorption s'amorce par la formation d'une couche d'adsorbat à la surface du solide. Ensuite, si possible, l'adsorbat s'approche plus près de la surface pour former un complexe avec celle-ci. Lorsqu'un ion adsorbé ne forme pas de complexe avec la surface solide, on parle d'adsorption délocalisée dans la couche diffuse d'ions. Lorsqu'un ion pénètre à l'intérieur de la couche de Stern, il forme un complexe avec un groupement fonctionnel à la surface du solide. Deux types de complexes peuvent être formés : les complexes de sphère interne et les complexes de sphère externe (Figure 2.3).

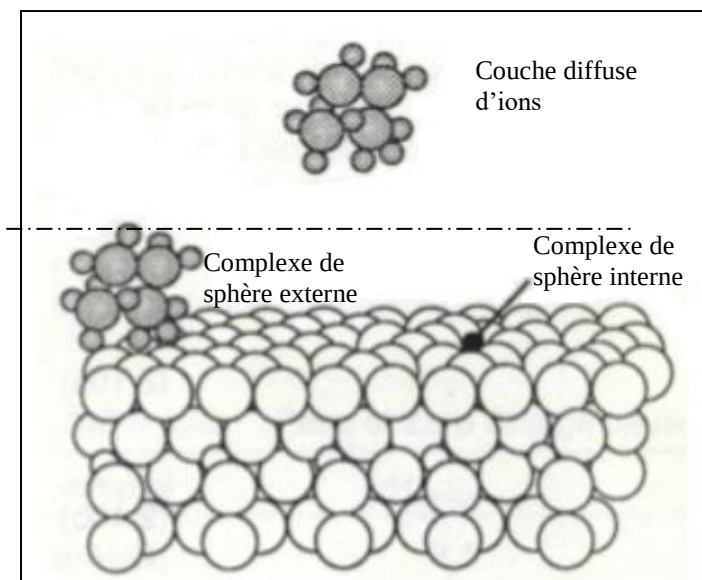


Figure 2.3: Formation de complexes entre la surface d'un oxyde hydraté et un ion (tiré de Stumm and Morgan (1996))

Les termes adsorption spécifique ou chemisorption sont utilisés pour désigner la formation de complexes de sphère interne, car ceux-ci impliquent un lien chimique covalent ou ionique. Les termes adsorption non-spécifique ou physisorption sont utilisés pour désigner la formation de complexes de sphères externes ainsi que l'adsorption dans la couche diffuse d'ions car ces mécanismes impliquent presque exclusivement des liaisons électrostatiques. Dans la littérature, le terme adsorption est souvent utilisé pour désigner l'adsorption non-spécifique, soit les phénomènes de surfaces exclusivement physiques (Davis et al. 2003; Naja and Volesky 2011; Stumm and Morgan 1996). Pour éviter la confusion, certains auteurs utilisent le terme sorption pour regrouper les phénomènes d'adsorption spécifiques et non-spécifiques (Davis et al. 2003; Naja and Volesky 2011).

2.2.2 Précipitation de surface

Un autre phénomène discuté dans la littérature est la formation de précipités de surface. Sposito (2008) et (McLean and Bledsoe 1992) utilisent le terme sorption pour regrouper les mécanismes d'adsorption et de formation de précipités de surface. Sposito (1998) indique que deux facteurs contrôlent la formation de précipités de surface, le temps et le nombre d'ions présents à la surface du solide. Il explique que lorsque la couverture de surface et les temps de réactions sont faibles il y a formation de complexes de surface. Lorsque la couverture de surface et le temps augmentent,

ou encore quand les conditions chimiques changent (ex. pH), des complexes de surface multi-nucléaires peuvent être formés, pouvant évoluer jusqu'à former des précipités de surface en 3D. Weber et al. (1991) expliquent les mécanismes d'adsorption qui peuvent générer des concentrations d'ions à l'interface solide-liquide plus importantes que les concentrations en solution, ainsi que la formation d'un précipité à la surface du solide, même en l'absence d'une réaction de précipitation dans la solution. Selon Zhou and Haynes (2010) un continuum existe entre les réactions d'adsorption spécifiques et de précipitation/coprécipitation de surface. Lorsque les concentrations de métaux sont faibles, l'adsorption spécifique domine tandis que lorsqu'elles sont élevées la précipitation/ coprécipitation de surface gagne en importance.

2.2.3 Échange d'ions

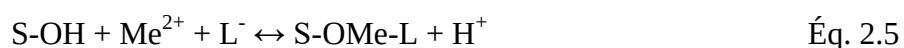
Au sens large, l'échange d'ions est défini comme étant le remplacement d'un ion à la surface d'un solide en contact avec une solution par un autre ion. De manière plus restrictive l'expression «échange d'ion» est utilisé pour désigner le remplacement d'un ion adsorbé et échangeable par un autre ion (Stumm and Morgan 1996). Selon Davis et al. (2003), ce concept se distingue de l'adsorption en ce sens que l'adsorption est une réaction entre un ion et un site libre, tandis que l'échange d'ions est une réaction entre un ion et un site déjà occupé. Selon Sposito (2008), on utilise le terme ion échangeables pour désigner les ions adsorbés qui peuvent être facilement remplacé par d'autres ions lorsque mis en contact avec une solution électrolytique appropriée. Selon cette dernière étude, il existe un consensus selon lequel les ions adsorbés spécifiquement (sphère interne) ne sont pas des ions échangeables. Selon Stumm and Morgan (1996) par contre, il n'est pas possible d'adhérer rigoureusement à cette conceptualisation parce que la distinction entre les complexes de sphère interne et les complexes de sphère externes est parfois caractérisée par une transition continue. Ils citent comme exemple l'adsorption des ions H^+ sur l'humus. C'est pourquoi certains auteurs, et plus particulièrement lorsqu'on parle de composés organiques, utilisent le terme échange d'ion comme un terme plus général qui n'identifie pas le mécanisme de liaison exact entre l'ion et la surface solide (Davis et al. 2003).

2.2.4 Chélates et complexes ternaires

Selon Stumm and Morgan (1996), en plus des complexes de surface simples, des chélates de surfaces peuvent se former lorsque les ions métalliques divalents sont complexés par des ligands de surface bidentés. Par exemple :



Ils expliquent également que si la sphère de coordination d'un métal est seulement partiellement occupée par le ligand de surface, un second ligand peut se rajouter pour former un complexe ternaire de type A



Enfin, un complexe ternaire de type B se forme lorsqu'un ligand multidenté sorbé à une surface solide forme un pont permettant la sorption d'un métal.



2.2.5 Sorption sur la matière organique

Dans la littérature, on désigne souvent la matière organique morte mais non dégradée (biomasse fongique ou bactérienne morte, algues, sciures de bois, écailles de crevettes etc.) par le terme «biosorbant» (Abdolali et al. 2014; Davis et al. 2003; Zhou and Haynes 2010). Lorsqu'il est question de matières organiques humifiées (compost, tourbe), le terme biosorbant semble moins répandu, quoique tout de même utilisé (Izquierdo et al. 2012; Ma and Tobin 2004). Pour les matières organiques non dégradées (biosorbants) comme pour les matières humifiées, la sorption est liée à l'interaction entre les métaux et les groupements fonctionnels de surface. Cependant, ces deux types de matières se distinguent en termes de structure. Pour les biosorbants, les groupements fonctionnels de surface sont relativement ordonnés et disposés régulièrement selon leur position dans les cellules tandis que pour les matières humifiées, la structure cellulaire est inexistante et les groupements fonctionnels sont disposés de manière hétérogène et non régulière.

Les parois des cellules sont le site majeur pour la sorption des métaux pour les biomasses mortes (Zhou and Haynes 2010). Ces parois cellulaires sont composées d'un enchaînement de polysaccharides et de protéines, qui possèdent eux-mêmes une variété de groupements fonctionnels (ex. carboxyl, amine, hydroxyl, phosphate et sulphydryl) auxquels peuvent se lier les

métaux par divers mécanismes incluant l'échange ionique, les liaisons covalentes et la chélation (Zhou and Haynes 2010). Entre les différents biosorbants, une variabilité dans la composition des murs de cellules entraîne une grande différence quant à leur capacité de sorption et leur sélectivité face aux différents métaux (Zhou and Haynes 2010). Selon Naja and Volesky (2011), les liaisons avec les biosorbants sont habituellement de vrais liens chimiques et peuvent être considérés comme de la chemisorption. Selon (Ekere et al. 2016), cependant, lors d'expériences de sorption sur de la poudre de racine d'arbre, le Cd(II) et le Cu(II) se sont liés par physisorption, tandis que le Pb(II) s'est lié par chemisorption. Selon Naja and Volesky (2011), la nature gélifiée de plusieurs types de matériaux biologiques (cellules), leur donne une perméabilité assez élevée, particulièrement en ce qui a trait au transfert d'espèces ioniques. Ainsi, selon eux, le concept de surface spécifique n'est pas approprié pour ce type de matériau et il vaut mieux se baser sur une quantification du nombre de sites de sorption.

La nature hétérogène et l'arrangement complexe des groupements fonctionnels des substances humiques impliquent que la complexation des ions métalliques peut se produire sur un grand nombre de sites, avec des affinités de liaisons allant de faibles forces d'attraction à la formation de complexes de sphère interne stables (Zhou and Haynes 2010). Ainsi, les mécanismes impliqués lors de réaction entre des cations métalliques et de l'humus sont complexes et comprennent possiblement la chélation, la formation de complexes, l'adsorption et la coprécipitation (Stevenson and Vance 1989). Selon Tan (2014), l'adsorption de cations par les matières humiques débute approximativement à un pH de 3, soit au début de la dissociation des groupements COOH, et elle augmente avec le pH.

2.3 Tests de sorption

Pour connaître les propriétés de rétention d'un substrat pour un métal donné dans des conditions géochimiques spécifiques, on procède à des expériences de sorption. Le terme général de sorption est utilisé lorsque le design de l'expérience ne permet pas de distinguer spécifiquement le type de mécanisme de rétention à la surface (adsorption, précipitation, échange ionique). Dans une expérience de sorption, un substrat (sol, sédiment, argile, matière organique, etc.) est mis en contact avec une solution aqueuse qui contient le métal étudié, et la concentration du métal en solution est mesurée. Deux types d'expériences peuvent être menés, des expériences cinétiques et des expériences à l'équilibre. On procède généralement aux expériences cinétiques d'abord car

celles-ci nous informent sur les vitesses de réactions et le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. On procède ensuite aux expériences à l'équilibre en faisant varier la quantité de métal pour une quantité de sorbant donnée, et en mesurant la quantité de métal en solution à l'équilibre. Pour les expériences cinétiques, les vitesses d'agitation sont habituellement rapides et les particules sont généralement petites pour réduire les effets de transfert de masse tels que la diffusion externe et intra-particulaire (Tan and Hameed 2017). Cependant, une vitesse d'agitation rapide peut briser les particules solides et augmenter les surfaces spécifiques, ce qui peut engendrer une surestimation de la capacité de sorption d'un matériau en condition statique, comme lors d'un essai en colonne (Drizo et al. 2002).

Théoriquement, lors d'une expérience en batch, il est important de s'assurer de maintenir des conditions expérimentales constantes (température, pH, ratio solide-liquide, vitesse d'agitation) (Tan and Hameed 2017). En pratique, il n'est pas toujours possible d'y arriver parfaitement. Par exemple, lors d'une expérience cinétique, un aliquote du liquide est prélevé à chaque point d'échantillonnage ce qui fait augmenter le ratio solide-liquide et peut affecter la cinétique de la réaction. Pour pallier à ce problème certains auteurs vont tenter d'extraire une partie du solide en même temps que le liquide en maintenant une vitesse d'agitation élevée durant l'échantillonnage (Richard et al. 2013). Cette pratique peut être hasardeuse lorsque différents matériaux sont comparés, et une solution alternative est de s'assurer d'avoir un grand volume de liquide dans le réacteur batch pour que le volume de l'échantillon prélevé n'affecte pas outre mesure le ratio solide-liquide dans le réacteur. Le maintien d'un pH constant est également un défi lors d'expériences de sorption. S'il est possible d'ajuster le pH en cours d'expérimentation, cette pratique, si réalisée manuellement, peut s'avérer difficile.

Faire varier certains paramètres lors d'expériences de sorption peut fournir des informations quant aux mécanismes de sorption. Par exemple, l'adsorption électrostatique (sphère-externe/physisorption) comme celle du sodium est très affectée par l'augmentation de la force ionique (Hayes and Leckie 1987). Ainsi, faire varier la force ionique est une méthode simple pour distinguer entre les complexes de sphère interne et les complexes de sphère externe (Stumm and Morgan 1996). La température peut également être utilisée pour distinguer entre la physisorption et la chemisorption. Tel que formulé par la loi de Van't Hoff, la vitesse d'une véritable réaction chimique augmente avec la température (Tan 2014). Selon cette étude, l'adsorption (physisorption) décroît de manière générale quand la température augmente et cette propriété

peut être utilisée pour différencier l'adsorption d'une véritable réaction chimique, même si un équilibre similaire peut-être atteint dans les deux cas. Selon Naja and Volesky (2011), le changement d'enthalpie (ou chaleur d'adsorption) ΔH^0 d'une réaction est indicatrice des mécanismes d'adsorption. Pour la physisorption, $\Delta H^0 < 0$, et la réaction d'adsorption est exothermique et favorisée à plus basse température. Pour la chemisorption, $\Delta H^0 > 0$, et la réaction d'adsorption est endothermique et favorisée à plus haute température. Pour certains matériaux sorbants, l'influence de la température sur la sorption peut être assez marquée. Selon Kuyucak and Volesky (1989), la fixation du cobalt par l'algue brune *Ascophyllum nodosum* a augmenté de 50 à 70% lorsque la température a été augmentée de 4 à 23°C.

2.3.1 Modèles cinétiques

Les modèles cinétiques peuvent généralement être classifiés selon deux catégories : les modèles basés sur la cinétique «kinetic-based» et les modèles basés sur la diffusion «diffusion-based». Les modèles «kinetic-based» sont appropriés en présence d'une réaction de surface (i.e. chemisorption) sur des solides non-poreux ou sur des solides poreux exhibant des hauts coefficients de diffusion. Les modèles «diffusion-based» sont mieux adaptés pour les solides poreux (charbon activé, biochar, zeolites) lorsque dominant les processus contrôlés par la diffusion (Inglezakis et al. 2019). Les modèles «diffusion-based» impliquent la résolution d'équations différentielles partielles en utilisant des logiciels spécialisés ou des méthodes numériques, et c'est pourquoi les chercheurs et praticiens de l'industrie préfèrent les modèles «kinetic-based» pouvant être résolus rapidement et facilement (Inglezakis et al. 2019; Tran et al. 2017). En général, les données provenant d'expériences cinétiques sont ajustés aux modèles «kinetic-based» et les paramètres obtenus sont des constantes empiriques qui n'ont pas de sens physique (Inglezakis et al. 2019; Tan and Hameed 2017).

Les modèles «kinetic-based» les plus souvent utilisés sont les modèles de pseudo-premier ordre (PFO), de pseudo-deuxième ordre (PSO) et d'Elovich. Le modèle PFO a été développé par Lagergren (1898) pour décrire l'adsorption de l'acide oxalique et malonique sur le charbon. Le modèle PSO, souvent identifié comme le modèle de Ho (Ho 1995), a initialement été proposé par Blanchard et al. (1984) pour décrire l'enlèvement de métaux lourds dans l'eau en utilisant des zéolites. Le modèle d'Elovich a été proposé par Roginsky and Zeldovich (1934) pour décrire l'adsorption du monoxyde de carbone sur le dioxyde de manganèse. Les données cinétiques

doivent être ajustées à ces modèles en utilisant des régressions non-linéaires car les régressions linéaires introduisent un biais méthodologique favorisant le modèle PSO (Tran et al. 2017; Xiao et al. 2018). Les formes différentielles et intégrées, non-linéaires, des équations de PFO (Éq. 2.7 et 2.8) et de PSO (Éq. 2.9 et 2.10) sont :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Éq. 2.7}$$

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Éq. 2.8}$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Éq. 2.9}$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad \text{Éq. 2.10}$$

où q_e et q_t sont les concentrations du métal adsorbé à l'équilibre et au temps = t, respectivement, et k_1 et k_2 sont les constantes de vitesse de pseudo-premier et de pseudo-deuxième ordre. Les formes différentielles et intégrées, non-linéaires, des équations d'Elovich (Éq. 2.11 and 2.12) sont les suivantes:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad \text{Éq. 2.11}$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t) \quad \text{Éq. 2.12}$$

où q_t est la concentration de métal adsorbé au temps = t, α est la constante de vitesse initiale et β est la constante de désorption. Physiquement, le modèle d'Elovich est illogique car les concentrations de métal adsorbé augmentent sans cesse. Son utilisation est justifiée seulement pour une cinétique loin de l'équilibre (Tan and Hameed 2017).

2.3.2 Isothermes

Les expériences à l'équilibre sont décrites par des isothermes de sorption. Pour les métaux, les isothermes sont généralement curvilinéaires et plusieurs équations ont été développées pour leur modélisation. Idéalement, le modèle utilisé pour décrire les résultats devrait être capable de fournir des prédictions tant pour les faibles que les hautes concentrations et devrait être basé sur une connaissance des mécanismes de sorption (Davis et al. 2003). Les deux modèles les plus utilisés sont ceux de Langmuir et de Freundlich, mais de nombreux autres modèles plus complexes existent, notamment le modèle d'échange d'ion, le modèle de Sips, le modèle Donnan.

Le modèle de Langmuir a été développé afin de modéliser l'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide. Dans sa formulation, des forces physiques (electrostatiques, London – van der Waals) sont impliquées dans l'adsorption et le modèle est basé sur les l'hypothèses suivantes : 1) l'adsorption se limite à la formation d'une monocouche et 2) tous les sites possèdent la même affinité pour l'adsorbat (Davis et al. 2003). La forme générale de l'équation de Langmuir est la suivante :

$$q = q_{max} \frac{K_{ads} [A]}{1 + K_{ads} [A]} \quad \text{Éq. 2.13}$$

où q est la concentration d'espèces adsorbés, q_{max} la concentration maximale de sites de surface, $[A]$, la concentration d'adsorbat en solution, et K_{ads} , la constante d'adsorption.

Le modèle de Freundlich était originalement une équation empirique décrivant la décroissance logarithmique de l'énergie d'adsorption avec l'accroissement de la couverture à la surface. Il a été interprété plus tard comme étant un modèle décrivant la sorption sur une surface hétérogène comportant des sites d'affinité variable (Davis et al. 2003; McLean and Bledsoe 1992). L'isotherme de Freundlich a souvent été critiqué pour son manque de fondement thermodynamique comme il ne se réduit pas à la loi de Henry pour des faibles concentrations (Ho et al. 2002). La forme générale de l'équation de Langmuir est la suivante :

$$q = K[A]^n \quad \text{Éq. 2.14}$$

où K est la constante de Freundlich reliée à la capacité maximale de sorption et n , une mesure de la non-linéarité reliée à l'affinité des sites d'adsorption. Une valeur de n inférieure à 1 indique que l'adsorption relative décroît avec l'augmentation de la concentration en métal (Figure 2.4).

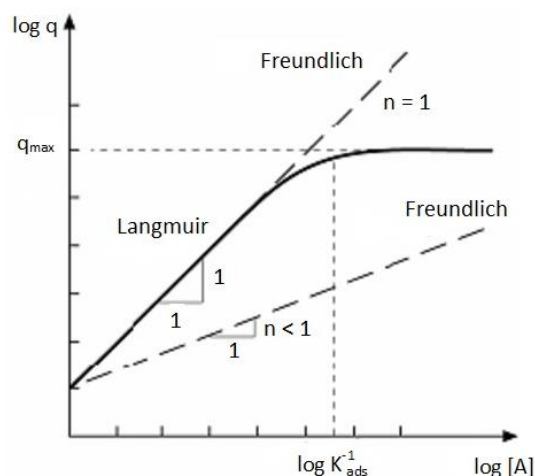


Figure 2.4: Isothermes de Langmuir et de Freundlich sur un graphique logarithmique double (modifié de Stumm and Morgan (1996))

Typiquement, lorsqu'on étudie la sorption d'un métal sur une matière complexe (ex. un sol, un substrat organique), au moins une des hypothèses sous-jacentes au modèle de Langmuir n'est pas respectée (Davis et al. 2003; McLean and Bledsoe 1992). Effectivement, ces matières possèdent plusieurs types de groupements fonctionnels qui participent à la sorption et ces derniers ont une affinité différente pour les métaux. Néanmoins, l'équation de Langmuir, tout comme celle de Freundlich, demeure très utilisée pour décrire les données de manière empirique. En utilisant l'isotherme de Langmuir empiriquement, on obtient un paramètre d'ajustement du modèle et non pas une constante d'adsorption, il est donc important de ne pas surinterpréter les résultats obtenus (Davis et al. 2003; Harter 1984). Donc, le paramètre d'ajustement ainsi que la valeur maximale de sorption ($q_{\max}$) obtenue est un outil intéressant pour évaluer le potentiel de capture d'un métal par un matériau sorbant (Davis et al. 2003).

2.4 Paramètres liés aux propriétés de surface

2.4.1 Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) est une mesure très utilisée en science des sols. Elle permet notamment d'évaluer la propension d'un sol à capturer des cations, comme des métaux lourds, par échange ionique. Inversement, la capacité d'échange anionique (AEC) permet d'évaluer la tendance d'un sol à capturer des anions. Comme le présent projet porte sur la capture

du nickel, un cation divalent, par des sorbants majoritairement organiques, nous nous intéresserons surtout à l'échange cationique sur les substrats organiques.

Les cations échangeables dans un sol peuvent se trouver à la surface de minéraux, à l'intérieur de leur réseau cristallin, ou encore lié à la matière organique (Chapman 1965). La CEC d'un sol dépend surtout de sa composition et de sa teneur en minéraux argileux et en matière organique (Kaiser et al. 2008). Les minéraux captent les ions via leurs surfaces et c'est pourquoi les argiles, qui ont une importante surface spécifique, retiennent bien les cations. La matière organique, de son côté, possède un nombre élevé de groupements fonctionnels à sa surface (ex. COOH, OH) et une structure moléculaire complexe qui lui permet de retenir des cations. Les solides développent leur charge de surface de deux manières : 1) par la présence d'imperfections à la surface de leur réseau cristallin ou de substitutions isomorphes à l'intérieur de celui-ci et 2) par l'ionisation des groupements fonctionnels de surface en fonction du pH, tel qu'illustré par la formule suivante (Stumm and Morgan 1996):



Le premier type de charge est la charge structurale ou charge permanente, tandis que le second type de charge est la charge variable. Tel que décrit par l'équation ci-dessus, la charge variable négative d'une surface augmente avec le pH, et il en va de même pour la CEC. Les minéraux argileux possèdent des groupements hydroxyles inorganiques exposés à leur surface qui contribuent à leur charge variable. De plus, les minéraux argileux de type 2:1 possèdent une charge permanente négative due aux substitutions isomorphes dans leur réseau cristallin (Sposito 2008). L'interaction entre les minéraux argileux et les matières organiques peut mener à la formation de complexes argilo-humiques, ce qui peut augmenter ou diminuer la charge permanente des argiles (Tan and Dowling 1984). Selon Tan (2014), les substances humiques auraient une charge permanente faible, estimée à seulement 10% de leur charge négative totale, dont les 90% restant seraient attribués à la charge variable.

Tel que mentionné à la section 2.4.3, Sposito (2008) définit les ions facilement échangeables du sol, soit ceux qui participent à la CEC, comme étant des ions retenus seulement par des forces électrostatiques (et formant des complexes de sphère externe). Il semble cependant que cette définition ne soit pas appropriée pour la matière organique car, comme le mentionne Stumm and Morgan (1996), l'adsorption des ions H^+ sur l'humus se fait selon une transition continue, ce qui

rend impossible une distinction opérationnelle entre les complexes de sphère externes et les complexes de sphère interne. Selon Kaiser et al. (2008), la CEC des argiles a été beaucoup plus étudiée que celle de la fraction organique des sols. Ceci expliquerait peut-être pourquoi la définition des cations échangeables dans un sol selon Sposito (2008) semble plus adéquate pour décrire l'échange ionique sur les particules inorganiques que sur la matière organique. Une seconde observation qui semble supporter cette hypothèse est que la CEC maximale des minéraux argileux est mesurée au pH 8.2 (Tan 2014), et que de nombreux protocoles expérimentaux mesurent la CEC des sols à ce même pH (Chapman 1965; Gruba and Mulder 2015). Selon Tan (2014), comme les groupements phénoliques-OH se dissocient de leur proton à pH 9, les charges négatives des matières humiques pourraient avoir tendance à augmenter au-delà d'un pH de 8.2.

Plusieurs protocoles expérimentaux différents existent pour mesurer la CEC d'un sol. Une méthode peut fournir un bon estimé de la CEC pour un type de sol et se montrer moins précise pour un autre sol (Chapman 1965). Selon Hendershot et al. (2008), les méthodes tamponnées à un pH de 7 ou de 8,2 minimisent les erreurs dues à la dissolution du CaCO_3 et du gypse et sont fréquemment utilisés avec les sols agricoles. Les méthodes au pH du sol sont plutôt utilisées pour les sols forestiers et les sols acides, et elles génèrent des mesures de CEC plus proche des conditions de terrain. De plus, certaines méthodes permettent de mesurer simultanément la CEC et l'AEC ainsi que leurs variations à différents pH.

Selon Sposito (2008), la CEC de l'humus est définie comme étant le nombre maximal de moles de H^+ pouvant être dissociées par unité de masse de phase solide sous des conditions de température, de pression, et de composition de la solution données. Il mentionne qu'une méthode très utilisée pour mesurer la CEC de l'humus est la méthode qui utilise les ions Ba^{2+} , soit sous forme de BaCl_2 ou de Ba(OH)_2 , à un pH sélectionné. Cette méthode permet d'obtenir la CEC au pH prévu sur le terrain. Cependant, si un substrat salin contenant beaucoup de sulfates est utilisé, certains problèmes peuvent survenir dus à la précipitation du BaSO_4 (Hendershot et al. 2008).

Gruba and Mulder (2015) distinguent deux types de CEC dans un sol, la CEC totale (CEC_t) et la CEC effective (CEC_e). La CEC totale est définie comme étant la somme des cations échangeables de base (BC_E) et de l'acidité totale (TA), tandis que la CEC effective est définie comme la somme des cations échangeables de base (BC_E) et de l'acidité échangeables (EA).

$$CEC_t = BC_E + TA \quad \text{Éq. 2.16}$$

$$CEC_e = BC_E + EA \quad \text{Éq. 2.17}$$

Ces mêmes auteurs mentionnent que la CEC_e est généralement obtenue à l'aide d'une solution saline, par exemple de KCl, de $BaCl_2$ ou de NH_4NO_3 , et qu'elle inclut la somme des ions hydrogènes et aluminiums échangeables (Al_E , H_E). La CEC_t représente, pour eux, la valeur maximale de CEC et devrait être obtenue à un pH plus élevé (ex. pH 8,2) pour inclure la déprotonation et l'hydrolyse des ions d'aluminium liés à la matière organique. La CEC_t inclut la somme des ions hydrogènes et aluminiums échangeables mais aussi des ions hydrogènes et aluminiums liés à la matière organique (Al_{ORG} , H_{ORG}). Pour obtenir la CEC_e on utilise une solution d'extraction qui comporte un ion indifférent, c'est à dire qui n'est pas adsorbé spécifiquement (Zhou and Haynes 2010). Pour obtenir la CEC_t on utilise une solution d'extraction qui comporte un ion qui s'adsorbe spécifiquement. Dans l'étude de Gruba and Mulder (2015), deux type de solutions d'extraction sont mentionnées, $(CH_3COO)_2$ et $CuCl_2$.

$$EA = Al_E + H_E \quad \text{Éq. 2.18}$$

$$TA = Al_E + H_E + Al_{ORG} + H_{ORG} \quad \text{Éq. 2.19}$$

En conclusion, plusieurs aspects sont importants à considérer lorsqu'on étudie la CEC sur différents sorbants organiques et inorganiques. La CEC varie avec le pH et la composition de la solution, il faut donc établir quel pH convient le mieux pour comparer les substrats entre eux. Le pH de terrain est certainement intéressant pour établir une comparaison. De plus, il faut établir quel type de solution d'extraction on doit utiliser selon le type de mesure qu'on tente d'effectuer (CEC_e ou CEC_t). Il semble que dans le cas de la matière organique, la CEC totale soit intéressante car elle nous informe sur la capacité de la matière organique à échanger des protons et des ions aluminium. La CEC effective, pourrait aussi s'avérer intéressante car elle nous informerait sur la capacité d'un substrat à attirer les ions de manière électrostatique.

2.4.2 Points de charge nulle

Les points de charge nulle, ou points de charge zéro, sont des valeurs de pH auxquelles une des composante de la charge à la surface d'un solide est nulle sous des conditions de température, de pression et de solution données (Sposito 2008). À des pH inférieurs au point de charge nulle, la densité de charges positives est supérieure à la densité de charges négatives pour les composantes

mesurées. À des pH supérieurs au point de charge nulle, c'est le contraire. Ainsi, le point de charge nulle correspond à la valeur de pH à partir de laquelle une ou plusieurs composantes de la charge de surface d'un solide deviennent négatives. Selon Sposito (2008), il existe trois types de points de charge nulle (Tableau 2.2). La notation anglaise est utilisée pour les désigner ici, compte tenu de son utilisation répandue dans la littérature scientifique. Les différents types de points de charge nulle fournissent différentes informations concernant la charge à la surface d'un solide. Le PZC indique le point de pH à partir duquel plus de sites négatifs à la surface sont disponibles que de sites positifs; le PZNC indique le point de pH à partir duquel, plus d'ions indifférents positifs sont sorbés à la surface du solide que d'ions indifférents négatifs; et le PZNPC indique le point de pH à partir duquel plus de groupements fonctionnels ionisables (-OH, -COOH, -OPO₃H₂, -SH) sont déprotonés (ex. S-O⁻) que protonés (ex. S-OH, S-OH₂⁺).

Tableau 2.2 Points de charge nulle

Symbole	Nom	Conditions
PZC	Point of zero charge	$\sigma_p = \sigma_0 + \sigma_H + \sigma_{is} + \sigma_{os}$
PZNPC	Point of zero net proton	$\sigma_H = 0$
PZNC	Point of zero net charge	$\Delta q = \sigma_{is} + \sigma_{os} + \sigma_d = 0$

où

σ_p est la charge de surface nette;

σ_0 , la charge structurale permanente causée par les substitutions isomorphiques dans un minéral;

σ_H , la charge due aux liaisons avec des ions H⁺ ou OH⁻ (équivalent à la dissociation des ions H⁺) mais qui exclut les protons dans la couche diffuse d'ions;

σ_{is} = la charge des complexes de sphère interne;

σ_{os} = la charge des complexes de sphère externes.

De plus, il est à noter qu'on se réfère parfois à la somme de $\sigma_{is} + \sigma_{os}$ comme à la densité de charge de surface de la couche de Stern ($\sigma_s = \sigma_{is} + \sigma_{os}$), et à la somme de $\sigma_0 + \sigma_H$ comme à la densité de charge de surface intrinsèque ($\sigma_{int} = \sigma_0 + \sigma_H$).

Le *point of zero charge* (PZC) est défini comme étant la valeur de pH pour laquelle la charge de surface nette est nulle. On l'appelle également point isoelectrique (IEP), car, à ce pH, les particules ne se déplacent pas lorsqu'un champ électrique est appliqué (Stumm and Morgan

1996). Selon (Sposito 2008), la balance des charges nettes à la surface des particules stipule que la charge de surface nette (σ_p) est contrebalancée par la charge dans la couche diffuse d'ions (σ_d) (Éq. 2.20). Au pH_{pzc} aucune charge de surface n'a à être contrebalancée et par conséquent, la couche diffuse d'ions disparaît.

$$\sigma_p + \sigma_d = 0 \quad \text{Éq. 2.20}$$

La valeur du PZC est souvent mesurée en évaluant la valeur de pH pour laquelle la floculation des particules d'une suspension est rapide; une condition produite par la dominance des réactions attractive de type Van de Waals sur la répulsion Coulombienne entre les particules qui se crée lorsque la charge nette de surface des particules est non-nulle (Sposito 2008). Le point isoélectrique (PZC) peut également être mesuré à l'aide du potentiel électrocinétique, ou potentiel zêta (ζ). Le potentiel zêta correspond au potentiel électrique au plan de cisaillement à l'interface entre la couche de Stern et la couche diffuse d'ions du modèle à double couche élaboré par Stern. Le pH pour lequel le potentiel zêta est nul correspond au point isoélectrique (ou PZC). De manière opérationnelle, le potentiel zêta peut être déterminé par mesure électrocinétique de type électroacoustique ou optique (spectroscopie à diffusion dynamique de la lumière et microélectrophorèse). Un inconvénient des méthodes électrocinétiques est que l'on peut seulement déterminer le potentiel zêta des particules très fines (ex. 30nm – 25 μm). Des mesures du IEP ont été réalisées avec succès sur des substances minérales pures, mais leur interprétation demeure ambiguë dans le cas de composés plus hétérogènes (Zelzany et al. 1996). Le point isoélectrique, le *point of zero net charge* (PZNC) et le *point of zero salt effect* (PZSE) de deux sols tropicaux a été mesuré par Appel et al. (2003). Selon cette dernière étude, une incertitude demeure à savoir si les points de charge mesurés représentent bel et bien les paramètres qu'ils désiraient mesurer.

Le *point of zero net proton charge* (PZNPC) est la valeur de pH pour laquelle la valeur de charge nette de la surface produite par les protons est nulle. Autrement dit, c'est le pH ou la densité de charges positives portées par les ions H^+ est égale à la densité de charges négatives portées par les ions OH^- . La charge nette de surface correspond à la différence entre les moles de protons et les moles d'ions hydroxydes complexés par des groupements fonctionnels de surface par unité de masse de solide; ce qui n'inclut pas les protons et des ions hydroxydes adsorbés dans la couche diffuse d'ions (Sposito 2008). Plusieurs surfaces solides contiennent des groupements

fonctionnels ionisables, et la charge de ces particules dépend du degré d'ionisation et conséquemment du pH de la solution (Stumm and Morgan 1996). Par exemple, la contribution d'un groupement hydroxyle à la charge de surface d'un solide peut être expliquée par son comportement acide-base (voir Éq. 9). Selon (Sposito 2008), un consensus existe selon lequel la charge de surface nette due au degré d'ionisation des protons (σ_H) contribue de manière significative à la charge de surface nette (σ_p). Le PZNPC peut être calculé à partir de la charge structurale permanente (σ_0) et du PZNC, car le pH ou le PZNC = - σ_0 correspond au PZNPC. Si le matériel ne contient pas de minéraux argileux 2 : 1 ou d'oxydes ayant des charges structurales de surface, le PZNPC est égal au PZNC (Sposito 2008). Selon Sposito (2008), la plupart des valeurs du PZNPC publiées sont basées sur des titrages potentiométriques ou le pH_{pznpc} correspond au point de croisement entre les courbes de titrages effectuées à différentes forces ioniques. Cependant, il semble que ce point de croisement ne corresponde pas au PZNPC mais plutôt au *point of zero salt effect* PZSE défini comme suit :

$$PZSE : \delta\sigma_H/\sigma I = 0 \quad \text{Éq. 2.21}$$

où I est la force ionique de la solution. Au PZSE, la charge de surface n'est pas affectée par le changement de concentration d'un électrolyte indifférent (Parker et al. 1979; Stumm and Morgan 1996). La distinction entre PZNPC et PZSE semble relativement récente car pour certains auteurs, par exemple Appel et al. (2003), ces deux points sont les mêmes. Selon Zelzany et al. (1996), la relation entre le PZSE et la disparition d'un élément de charge de surface est indirecte et difficile à interpréter.

Le *Point of zero net charge* (PZNC) correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette due aux ions adsorbés, autres que les ions H^+ et OH^- , est égale à zéro. Pour l'adsorption d'un électrolyte indifférent (ex. Li^+ , Na^+ , K^+ , Cl^- , ClO^- , NO_3^-), le PZNC correspond au point où la CEC et l'AEC sont équivalentes (Sposito 2008; Zelzany et al. 1996). La différence entre PZC et PZNC est que la couche d'ions diffuse peut exister au PZNC tandis qu'elle n'existe pas au PZC. Si la couche de Stern, qui comprend les complexes de sphère externes et de sphère interne, est égale à zéro au PZNC, le PZNC = PZC. Cette situation se produit que lorsque les ions adsorbés en complexes de surface (autre que H^+ et OH^-) ont une charge nette de zéro, comme par exemple lors de l'adsorption plus ou moins uniforme d'électrolytes indifférents en complexes externes. De manière générale, les valeurs du PZNC de la silice, de l'humus, des minéraux argileux et de la

plupart des oxi-hydroxydes de manganèse se situent à un pH inférieur à 4, tandis que ceux des oxi-hydroxydes d'aluminium et de fer, ainsi que de la calcite se situent à un pH supérieur à 7 (Sposito 2008).

2.4.3 Influence des métaux en solution sur la charge de surface

La charge à la surface d'un oxyde hydraté est établie par les réactions de transfert de protons et de formation de complexes de surface (adsorption spécifique) avec des métaux ou d'autres ligands. Lorsqu'un cation métallique forme un complexe de surface avec un oxyde hydraté il y a coordination entre l'ion métallique et l'oxygène donneur d'électron et des protons sont relargués. Par exemple :



Suite à cette complexation, la charge de surface devient moins négative, le PZNPC diminue et le PZC augmente (Stumm and Morgan 1996). Sposito (2008) explique le même phénomène comme suit : si la charge de la couche de Stern augmente, le PZC augmente, et si elle diminue, le PZC diminue. Il ajoute cependant que des décalages du PZC n'indiquent pas nécessairement la présence d'adsorption spécifique, parce que des changements dans le nombre de complexes de sphère externes peuvent être suffisants pour changer le PZC. Ce point de vue diffère de celui de Stumm and Morgan (1996) qui considère que seule l'adsorption spécifique déplace la position du PZNPC et du PZC.

La position du PZNPC n'est pas nécessairement la même dans une solution contenant des ions indifférents (ex. Li^+ , Na^+ , K^+ , Cl^- , ClO^- , NO_3^-), que dans une solution qui contient des métaux pouvant former des complexes de sphère interne avec la surface. Ainsi, si le PZNPC nous indique à quel pH la majorité des groupements fonctionnels sont déprotonés en l'absence d'un ion métallique compétiteur, il ne nous indique pas à quelle valeur de pH le métal commencera à déplacer les ions H^+ à la surface du solide par échange ionique. Ce remplacement compétitif dépendra ultimement de l'affinité entre le groupement fonctionnel et le métal ainsi que de sa concentration et sa spéciation.

Le PZNC indique à quel pH la surface commence à adsorber plus de cations indifférents que d'anions indifférents. Les cations divalents, et spécialement les métaux, ont tendance à déplacer les cations indifférents à la surface des solides et à venir occuper leurs sites de sorption. Par

conséquent, la mesure du PZNC, qui inclue la mesure de la CEC à différents pH, permet d'évaluer la variation du nombre de sites disponibles pour la sorption des métaux en fonction du pH.

La mesure du PZC fournit de l'information concernant les charges de surface en provenance des sites libres, tandis que la mesure du PZNC fournit de l'information quant aux charges de surface pouvant être comblées et servir de point d'échange pour les cations. La sorption des métaux dans la couche de Stern est compétitive (c'est-à-dire avec les ions H^+ et les autres métaux) et fortement dépendante du pH. La sorption d'un métal à la surface d'un solide dépend de l'affinité entre le métal et cette surface, et elle augmente souvent de façon marquée sur un intervalle de 1 ou 2 unités de pH. Ces augmentations marquées sont se nomment «adsorption edge» et leur position sur l'échelle de pH varie en fonction du métal (Figure 2.5). Selon certains auteurs, la position relative du «adsorption edge» d'un métal à la surface d'un solide et du PZC de ce solide peut fournir des indices quant aux mécanismes de sorption. Par exemple, (Shukla et al. 2005) ont observé une augmentation marquée de la sorption du nickel sur des sciures de bois entre pH 2 et 4. Ils expliquent que comme le PZC des sciures est de 6, et donc que sa surface était chargée positivement aux pH inférieurs à 6, la sorption du nickel entre pH 2 et 6 était due à un échange ionique avec les ions H^+ des groupements $-COOH$ et C_6H_5-OH .

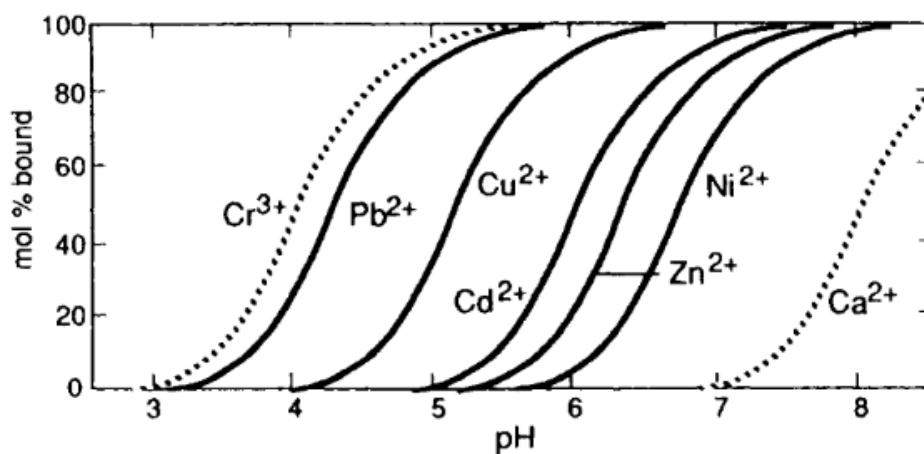


Figure 2.5: Influence du pH sur la formation de complexes de surface entre des métaux et de l'oxyde de fer hydraté (Stumm and Morgan (1996))

2.4.4 Caractérisation des groupements fonctionnels

Plusieurs techniques instrumentales peuvent fournir de l'information quant aux groupements fonctionnels présents à la surface de matières organiques et à leurs interactions avec les métaux (ex. SEM, XPS, NRM, FTIR). Selon Izquierdo et al. (2012), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a probablement été la technique analytique la plus utilisée dans les études récentes de biosorption. Selon Naja and Volesky (2011), cette technique est appropriée lorsque l'objectif est d'obtenir de l'information structurale et analytique sur les interactions métaux-biomasse. Les analyses FTIR peuvent indiquer quel groupement fonctionnel est responsable de la fixation d'un métal. Par exemple, des analyses effectuées avant et après la sorption de Sb(III) à la surface d'un rejet d'algue *Ascophyllum nobosum* montrent que les groupements sulfonates et carboxyles ont contribué à la fixation du métal (Bakir et al. 2009). Selon Febrero et al. (2015), le FTIR est utilisé pour identifier les composés organiques, surtout les gaz, et on ne l'utilise pas d'habitude pour les composés inorganiques car ceux-ci vibrent à des nombres d'ondes inférieurs à 400 cm^{-1} . L'étude conclue que le FTIR n'est pas approprié pour les cendres car l'interprétation du spectre dépendait en grand partie du jugement du technicien et que la spectroscopie à diffraction de rayon-X (DRX) est la technique la plus utile pour caractériser les cendres de bois (Febrero et al. 2015).

2.5 Matériaux organiques testés dans le contexte de l'étude

Cette section a pour but de fournir une revue de la littérature sur les cinq matériaux sorbants testés dans le cadre de ce projet.

2.5.1 Compost et tourbe

La tourbe et le compost sont groupés dans une même sous-section car ils sont tous deux composés en grande partie de matières humifiées. Ce qui distingue le compost de la tourbe, mis à part les différents types de matières organiques source dont ils sont composés, sont les conditions dans lesquelles s'est déroulée leur humification. Le compostage est un processus de dégradation aérobie durant lequel les microorganismes transforment des matériaux biodégradables en un matériau organique stable et fin (Zhou and Haynes 2010), tandis que la tourbe se forme suite à une lente dégradation anaérobie en milieu saturé. Selon Zhou and Haynes (2010), la tourbe, un matériau particulièrement humifié, est depuis longtemps reconnu comme un sorbant efficace pour

les métaux divalents. Le compost, moins humifié, est lui aussi un sorbant efficace pour les métaux (Grimes et al. 1999; Seelsaen et al. 2007).

Selon Tan (2014), l'humus est un mélange de substances humiques et d'autres molécules telles que des protéines, de la lignine, des hydrates de carbone, etc., qu'il désigne par le terme de substances non-humiques. Selon lui, les substances non-humiques sont majoritairement des substances chimiques identifiables qui résultent de la décomposition ou de la dégradation de la matière organique. En condition aérobie, ces molécules continuent de se dégrader et deviennent la source principale pour la formation des substances humiques lors du processus d'humification. Les substances humiques sont des substances foncées réfractaires et hétérogènes, et elles sont classifiées en trois types: 1) les acides fulviques, solubles en toutes conditions de pH, 2) les acides humiques, solubles en conditions alcalines mais insolubles à un $\text{pH} < 2$, et 3) l'humine, insoluble en toute condition. Du à la difficulté d'extraction et d'isolation de l'humine, les acides humiques et fulviques sont les deux types de substances les mieux connues (Tan 2014).

Selon Perminova and Hatfield (2005), une macromolécule humique moyenne se compose d'un noyau aromatique substitué de groupements fonctionnels (surtout carboxyle et hydroxyle), avec des chaînes latérales aliphatiques. Ce noyau est logé dans un pourtour de fragments hydrolysables (protéines et hydrates de carbone), et la fraction massique de ces fragments périphériques diminue avec le degré d'humification, ce qui implique une contribution plus importante de ces composés labiles pour les substances humiques dérivées du compost que pour celles dérivées de la tourbe (Perminova and Hatfield 2005). Selon Stevenson (1994), les substances humiques sont un système complexe de molécules organiques à poids moléculaire élevé composé d'un noyau de polymères phénoliques. Selon Stumm and Morgan (1996), les substances humiques sont des poly-électrolytes anioniques constitués d'un mélange de composés à poids moléculaire variables et contenant divers types de groupements fonctionnels phénoliques et carboxyliques (hydrophiles) de même que des fragments aromatiques et aliphatiques, lui conférant des propriétés hydrophobes. Selon Sposito (2008), les acides humiques et fulviques sont des associations supramoléculaires de composés divers à poids moléculaires relativement faibles, maintenus ensemble par des liaisons hydrogènes et des interactions hydrophobes. La forme des molécules humiques est dépendante à la fois du pH et de la force ionique. Elles ont une configuration compacte à faible pH ou à force ionique élevée, et une configuration étirée à pH neutre et alcalin ou à force ionique faible (Stumm and Morgan 1996).

Les groupements fonctionnels majeurs des substances humiques sont les groupements carboxyles-COOH, phénoliques-OH, alcooliques-OH, carbonyle et amine (Tan 2014). Selon Sposito (2008), l'humus comporte plus de groupements fonctionnels par unité de poids que les minéraux et ceux-ci sont disposés de manière plus complexe. De plus, les substances humiques possèdent des charges électriques et des capacités d'échange qui excèdent celles des minéraux argileux (Tan 2014). Ce sont aux groupements fonctionnels, et plus spécifiquement aux groupements carboxyle et phénolique, que l'on attribue l'essentiel de la charge négative des substances humiques, et donc leur capacité à séquestrer les métaux par des mécanismes possiblement simultanés de chélation, de formation de complexes, d'adsorption et de coprécipitation. Due à la nature hétérogène des substances humiques, il n'est pas possible d'identifier précisément les mécanismes qui prennent place et on dit simplement que les métaux sont liés ou fixés par la matière organique (Stevenson and Vance 1989). Plusieurs opinions contradictoires demeurent concernant les mécanismes de capture des métaux et l'influence des propriétés des matières humiques sur ces mécanismes (Boguta et al. 2016). Selon Boguta et al. (2016), la fixation des métaux est généralement attribuée aux groupements carboxyles des substances humiques. Cependant, selon Stumm and Morgan (1996), la chélation par des groupements voisins carboxyle et phénoliques correspond au mode majeur de complexation des métaux par ces substances. Les constantes de stabilité entre la matière humique et les métaux peuvent être mesurées et fournissent des indices quant aux types de liaisons formées. Par exemple, selon Boguta et al. (2016), les constantes de stabilité plus élevées entre le cuivre et les acides humiques à pH 7, par rapport à celles mesurées à pH 5, peuvent être attribuées à la formation d'un plus grand nombre de structures multi-chélatées. Selon McBride (2000), il est possible que les métaux se lient d'abord aux sites de complexation faibles des substances humiques (ex. carboxylates), et se déplacent ensuite vers d'autres ligands pour former des complexes plus forts. Toutefois, selon Stumm and Morgan (1996), lors du titrage des acides humiques ou fulviques avec des ions métalliques à pH constant, les métaux se fixent d'abord aux sites de plus grande affinité.

Selon Perminova and Hatfield (2005), les substances humiques sont biologiquement récalcitrantes, ce qui présente un avantage en contexte de réhabilitation environnementale, comme cette matrice ne sera pas consommée par les microorganismes au cours du traitement. Selon Sposito (2008), si l'humus comme tel n'est pas biologiquement récalcitrant, la présence de

conditions anaérobies ou encore l'interaction avec d'autres particules solides le protège des attaques microbiennes et de sa conversion en CO_2 . Les acides humiques et fulviques ont tendance à s'accumuler aux surfaces solides-liquides à cause d'interactions hydrophobes (Stumm and Morgan 1996). Sous forme de colloïdes ou encore comme revêtement à la surface de particules minérales, les substances humiques peuvent immobiliser les métaux. Cependant, sous forme solubles, les substances humiques (typiquement les acides fulviques) peuvent former des complexes organométalliques solubles, et transporter les métaux. Selon (Zhou and Haynes 2010), les quantités de métaux pouvant être mobilisées sous forme de complexes organométalliques solubles sont très petites comparativement aux quantités massives pouvant être immobilisées par sorption sur l'humus en phase solide. Néanmoins, l'utilisation d'une matière humifiée avec une proportion moindre de composés solubles est désirable en contexte de réhabilitation environnementale (Zhou and Haynes 2010). De plus, il est préférable d'éviter les pH élevés, comme la solubilité des matières humiques augmente avec le pH (Zhou and Haynes 2010).

2.5.2 Sciure de bois

La structure fondamentale de l'enveloppe cellulaire d'un matériau lignocellulosique comme le bois est formé de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. D'autres molécules non structurales sont également présentes dans ce type de matériau, soit des molécules organiques extractibles et des composés inorganiques. Les molécules extractibles, comme la pectine, les protéines, les tannins, les cires, les composés aromatiques et les hydrates de carbone, sont typiquement soluble dans l'eau et/ou dans un solvant organique et peuvent être extraits par un traitement chimique relativement doux (Stokke et al. 2014). Les composés inorganiques tel que le calcium et la silice sont aussi appelés cendres, et constituent environ 1% de la masse totale des matériaux lignocellulosiques.

La cellulose est un homopolysaccharide qui consiste en une chaîne de glucanes, un polysaccharide de glucose (Kubicek, 2012) (Figure 2.6). Les chaînes de la cellulose du bois comportent environ 10 000 unités de base (n) (Stokke et al. 2014).

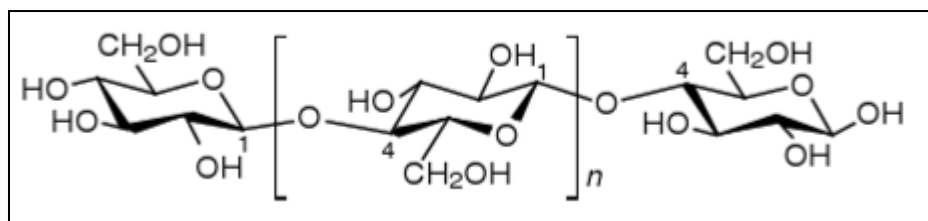


Figure 2.6 Structure fondamentale de la cellulose (Tiré de Stokke et al. (2014))

L'hémicellulose, comme la cellulose, est un polymère naturel constitué d'hydrates de carbones. Par contre, contrairement à la cellulose, il est formé d'une variété de monosaccharides. L'hémicellulose du bois dur est composé majoritairement de glucuronoxylan (20 à 30% du poids sec du bois) et de glucomannan (<5% du poids sec du bois) (Stokke et al. 2014). Le glucuronoxylan (xylane) est composé d'une chaîne principale de xylopyranose à laquelle est liée par branchement latéral des molécules d'acide glucuronique contenant des groupements acétyle (CH_3CO) (Figure 2.7). Dans le bois dur, et selon son origine, la chaîne xylane contient environ 3.5-7 groupement acétyles par 10 unités de xylose (Kubicek 2013; Stokke et al. 2014). Le glucomannane lui est formé par une chaîne droite de glucopyranose et de mannopyranose dans un ratio 1 :1-2.

La lignine est un polymère complexe d'aldéhydes aromatiques qui remplit l'espace entre la cellulose, l'hémicellulose et la pectine de l'enveloppe cellulaire. Elle est hydrophobe, ce qui lui permet d'expulser l'eau et ainsi de venir renforcer la membrane. Elle a une structure complexe dérivée du couplage oxydatif entre trois alcools, soit l'alcool p-coumarinique, l'alcool coniférylique, et l'alcool synapylique (Figure 2.8), ce qui explique sa récalcitrance à la dégradation (Kubicek 2013).

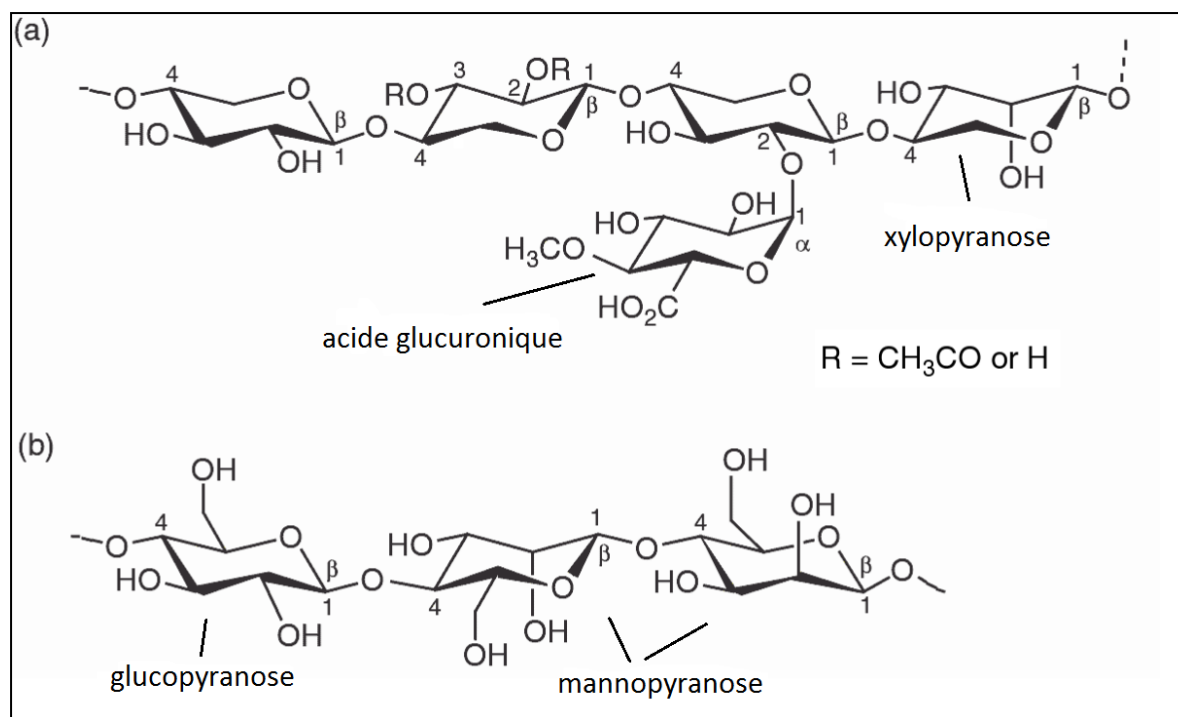


Figure 2.7 Structures principales de l'hémicellulose se trouvant dans le bois dur. (a) montre la structure du glucuronoxylane et (b) celle du glucomannane. (Modifiée de Stokke et al. (2014))

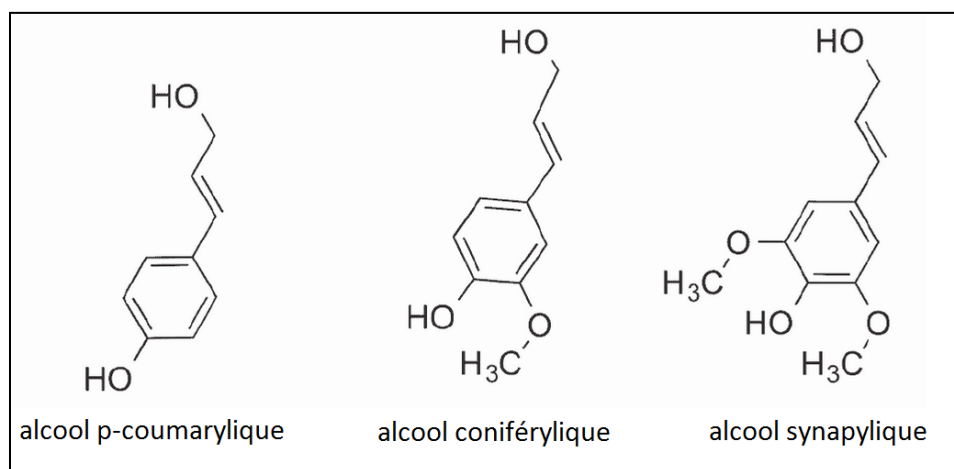


Figure 2.8 Précurseurs de la lignine (tirée de Stokke et al. (2014))

Le bois dur est généralement composé de 40-55% de cellulose, de 20-25% de lignine et de 25-40% d'hémicellulose (Abdolali et al. 2014). Les sciures d'érable provenant des industries P.W.I. ont été analysées par Neculita (2008) et elles contiennent 48,4% de cellulose, 6% de lignine, 37,2% d'hémicellulose, et 7,4% de matières solubles dans l'eau chaude.

Plusieurs études montrent que les matériaux lignocellulosiques offrent un bon potentiel pour la rétention de cations, cependant, deux points négatifs ont été soulevés. Le premier est la faible capacité de sorption des matériaux à leur état brut (Abdolali et al. 2014). Par exemple, selon O'Connell et al. (2008), la cellulose a une faible capacité de sorption pour les métaux lourds. Par contre, celle-ci peut être augmentée suite à une modification chimique par estérification, éthérification, halogénéation ou oxydation, permettant de lier des groupements fonctionnels additionnels et plus performants aux groupements hydroxyles de la molécule. De même, la capacité et l'efficacité de l'adsorption sur les sciures de bois peut être augmentée suite à un prétraitement chimique (Sciban et al. 2006; Shukla et al. 2002). Cependant, les sciures de bois non-traitées peuvent aussi capter efficacement les métaux lourds (Shukla et al. 2002). Ultimement, il semble que la capacité et l'efficacité d'adsorption sur la sciure de bois dépend du contexte. Parfois elle est suffisante pour traiter tel type d'effluent, alors que d'autres fois, pour traiter tel autre type, elle ne l'est pas. Un traitement chimique est alors nécessaire pour augmenter les propriétés de surface du matériau. Le second point faible des matériaux lignocellulosiques est leur contenu important en matière organique labile. Son relargage dans les eaux traitées pourrait augmenter la demande chimique en oxygène (COD), la demande biologique en oxygène (BOD), et le carbone organique total (COT) au détriment potentiel des espèces aquatiques (Wan Ngah and Hanafiah 2008; Zhou and Haynes 2010).

L'échange ionique et les liaisons hydrogènes sont probablement les deux mécanismes principaux de rétention des métaux à la surface des sciures de bois (Shukla et al. 2002). Les divers composants des murs cellulaires (cellulose, lignine, groupements hydroxyle comme des tannins et autres composés phénoliques) agissent comme sites actifs échangeurs d'ions (Shukla et al. 2002). Selon (Abdolali et al. 2014), les groupements phénoliques, hydroxyles et carboxyliques sont responsables de la sorption des métaux sur la sciure de bois. Dans la plupart des cas, la sorption des métaux augmente avec la température et la réaction est endothermique (Bulut and Tez 2007; Shukla et al. 2002).

2.5.3 Cendres de bois

Les cendres utilisées dans la présente étude (fournies par Wood Ash Industries) sont décrites comme étant un mélange de deux types de cendres : les cendres de chaudières qui sont plus grossières et qui ont une teneur en carbone élevée et les cendres volantes qui ont une texture plus

fine. Selon Wood Ash industries les cendres contiennent 38% de biocharbons produit par pyrolyse du bois et de l'écorce. Selon Calugaru (2014), les cendres provenant de Wood Ash Industries ont une perte au feu de 36,5% à la suite d'une calcination à 375°C, ce qui démontre un contenu important en matière organique résiduelle. Enfin, selon Genty et al. (2012) les cendres de Wood Ash industries contiennent une portion significative de gravillons.

La composition des cendres provenant de la combustion d'une biomasse comme le bois dépend non seulement du type de biomasse mais aussi des conditions de production, c'est à dire de la température et du temps de résidence dans le four (Yargicoglu et al. 2015). En général, plus la température et le temps de résidence augmente, plus il y a formation de carbone fixe, sous forme de graphite ou de carbone amorphe (Uchimiya et al. 2011; Yargicoglu et al. 2015). On peut retrouver dans ces cendres les composés suivants : 1) des composés inorganiques que l'on appelle simplement «cendres», 2) des biocharbons, qui sont des solides riches en carbone, et 3) des matières non-brulées (Ahmaruzzaman 2010; Yargicoglu et al. 2015). Les cendres de bois ont été moins étudiées et moins utilisées commercialement que les cendres volantes provenant du charbon (Ahmaruzzaman 2010), mais des travaux de recherche récents tentent de vérifier leur potentiel pour le traitement des sols et des eaux contaminées par les métaux (Genty et al. 2012; Rees et al. 2014; Shen et al. 2016).

Les cendres provenant de la combustion de biomasses contiennent moins de métaux toxiques que les cendres de charbon (Ahmaruzzaman 2010) et ne représentent généralement pas une menace pour les sols et l'eau (Oleszczuk et al. 2013; Yargicoglu et al. 2015). De plus, le pH très alcalin des cendres empêche le relargage des métaux cationiques; mais il est à noter que le relargage peut augmenter avec une diminution du pH (Zhou and Haynes 2010). Enfin, la présence d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), produits lors de la combustion incomplète de la biomasse, excède parfois les niveaux acceptables pour un usage en agriculture (Oleszczuk et al. 2013). Les cendres de Wood Ash Industries sont approuvées pour un usage agricole par le Ministère de l'Environnement de l'Ontario (WAI 2016).

Le contenu élémentaire des cendres de bois dépend des composés inorganiques présents dans le bois, mais leur minéralogie et leur cristallinité dépend de la technique de combustion utilisée. Les cendres de bois ont typiquement des contenus élevés en métaux alcalins (Na et K) et alcalino-terreux (Ca) et moins d'aluminium (Al_2O_3) que les cendres volantes de charbon (Ahmaruzzaman

2010; Calugaru 2014; Febrero et al. 2015). Les cendres volantes de charbon sont composées principalement de ferrosilicates et d'aluminosilicates amorphes, tandis que les cendres de chaudière provenant de la combustion de granules de bois sont composées principalement de silicates de calcium (Febrero et al. 2015). Les autres phases cristallines majeures observées dans les cendres de granules de bois sont de l'oxyde de magnésium (MgO), la calcite (CaCO_3) et la silice (SiO_2) (Figure 2.9). Comme pour les cendres volantes de charbon, la présence de calcite dans les cendres de bois explique sûrement le pH élevé de ce substrat (Zhou and Haynes 2010). Outre les phases cristallines, une bonne partie des cendres de granules de bois est composé de carbone et d'oxygène qui proviennent de la biomasse non brûlée (Febrero et al. 2015). Les résultats d'une analyse DRX sur les cendres de Wood Ash Industries montrent que la silice et la calcite sont présentes de manière significative dans la phase cristalline, mais aucune quantification minéralogique n'a pu être obtenue (Genty et al. 2012).

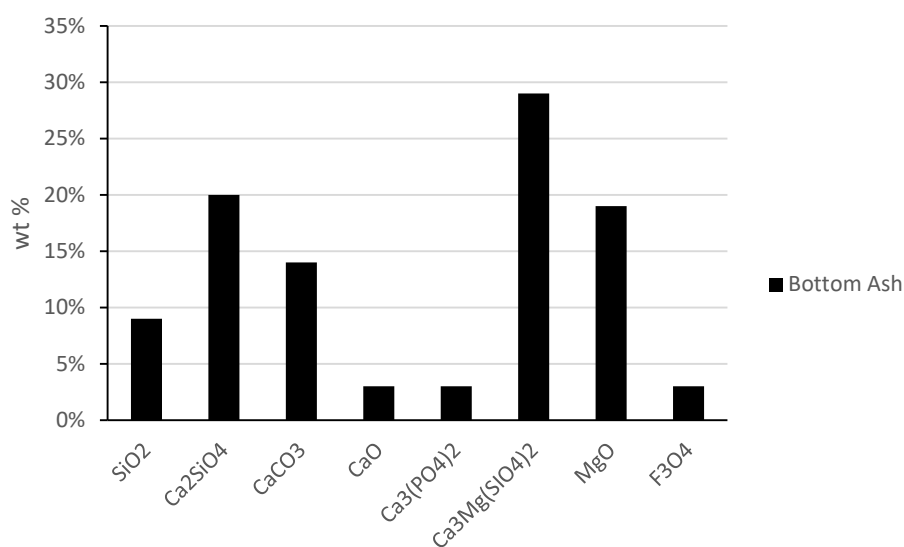


Figure 2.9 Résultats DRX de cendres de chaudière provenant de granules de bois (tirée de Febrero et al. (2015))

Une analyse par SFX semi-quantitative a aussi été faite sur les cendres de bois de Wood Ash Industries par Calugaru (2014). Le Tableau 2.3 compare les résultats de Calugaru (2014) normalisés à 100% avec ceux de Febrero et al. (2015). Il apparaît que les cendres de Wood Ash industries sont moins riches en potassium et en magnésium que les cendres de chaudières provenant des granules de bois, mais plus riches en calcium. Le contenu en fer et en aluminium est cependant similaire pour les deux types cendres.

Tableau 2.3 Résultats d'analyses SFX sur des cendres de bois

Composants	Cendres de Wood Ash Industries (Calugaru 2014)	S3-B (Febrero et al. 2015)
SiO ₂	23,41	19,57
Al ₂ O ₃	4,61	4,28
Fe ₂ O ₃	6,14	5,75
MgO	3,45	11,20
K ₂ O	3,65	19,82
Na ₂ O	0,96	2,53
CaO	52,40	27,11
MnO	1,34	1,88
TiO ₂	0,76	0,21
SO ₃	0,96	1,84
P ₂ O ₅	1,34	4,57
Cl	0,19	0,23
Autres	0,77	1,01
Total	100	100

Plusieurs mécanismes ont été évoqués pour expliquer la rétention des métaux sur les cendres : la précipitation, la coprécipitation, la sorption sur les oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium, l'échange ionique, la formation de complexes de surface, et l'interaction avec les systèmes électroniques des liaisons C=C (Genty et al. 2012; Rees et al. 2014; Shen et al. 2016). La sorption sur les oxydes et les hydroxydes de fer et d'aluminium est due à leur charge de surface qui elle-même est causée par la protonation et la déprotonation des groupements OH. Par conséquent leur charge négative augmente avec le pH. Le point de charge zéro (PZC) des oxydes de fer et d'aluminium est typiquement élevé (ex. Al₂O₃ = 9.1) et la présence de calcite dans les cendres joue probablement un rôle important quant à la capacité de sorption de ce substrat (Zhou and Haynes 2010). Outre son effet sur le pH, la calcite peut également capturer directement les métaux en solution par échange ionique ou par complexation; mais il est à noter que le nickel, contrairement à certains autres métaux, se désorbe assez facilement de la surface de la calcite (Zachara et al. 1991). Lamana (2010) a observé une concentration seuil de 2,3 mg/L pour le nickel lors d'expériences de sorption sur la calcite. Sous cette valeur, la désorption du nickel est relativement aisée tandis qu'au-dessus elle devient plus difficile, et ce indépendamment de la force ionique. Ces observations suggèrent la formation de liens chimiques lorsque la

concentration de nickel excède 2,3 mg/L. Finalement, la sorption du nickel sur la calcite augmente avec une augmentation du pH entre 7 et 9 (Lamana 2010; Zachara et al. 1991).

Une extraction séquentielle a été effectuée sur les cendres de Wood Ash Industries suite au contact avec un drainage acide (pH 4) contaminé en métaux. Les résultats montrent que le nickel, un composé mineur du drainage à 0,1 mg/L, se retrouve de manière non négligeable dans la fraction soluble et échangeable des cendres, et que par conséquent, certaines précautions devraient être prises pour éviter sa remobilisation (Genty et al. 2012). De plus, le contenu en métaux, incluant le nickel, augmente dans cette fraction suite à l'utilisation de cendres concentrées en carbone (biocharbons), ce qui tend à souligner l'importance des phases minérales de ce substrat (oxydes et hydroxydes, carbonates, et silicates) pour la capture des métaux. Une conclusion similaire a été tirée par Rees et al. (2014), dont les expériences de sorption menées sur des biocharbons dérivés du bois (20% bois franc et 80% conifères) montrent que l'immobilisation des métaux divalents est liée en majeure partie aux phases minérales telles que la calcite et la silice. Lors de ces expériences, l'efficacité de sorption du nickel était de 47% pour une concentration initiale de nickel de 0,6 mg/L, et elle a baissé à 12% pour une concentration initiale de 29 mg/L. De plus, les expériences montrent qu'environ 20% du nickel se désorbe lorsque la concentration initiale en nickel est comprise entre 0,6 mg/L et 6 mg/L, et que cette proportion diminue lorsque la concentration initiale de nickel augmente : à 15% pour une concentration initiale de 15 mg/L, et à 0% pour une concentration initiale de 29 mg/L. Enfin, aucune phase cristalline de nickel n'a été détectée par DRX après les essais de sorption (Rees et al. 2014).

2.5.4 Algues brunes

Les enveloppes cellulaires des algues brunes contiennent généralement trois composés : 1) la cellulose, qui constitue le support structurel, 2) l'acide alginique, un polymère d'acide mannuronique et glucuronique avec ses sels correspondants de sodium, potassium, magnésium et calcium, et 3) le fucoïdane, un polysaccharide sulfaté (Figure 2.10).

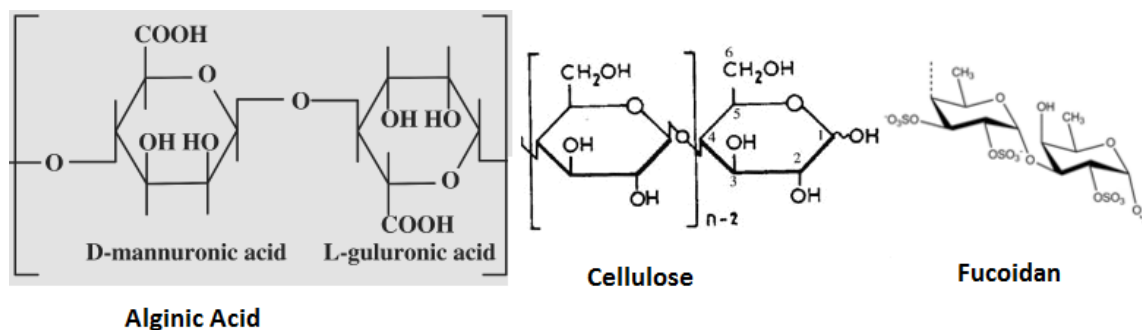


Figure 2.10 Molécules d'acide alginique de cellulose et de fucoïdane

Les groupements carboxyles de l'acide alginique et les groupements acides sulfoniques du fucoïdane sont les groupements actifs prédominants dans ce type d'algues (Romera et al. 2007). Avec un pKa d'environ 1.5, les groupements acides sulfoniques jouent un rôle secondaire pour la sorption des métaux, sauf si celle-ci prend place à des pH bas. Les groupements OH sont également présents mais, comme ils se chargent négativement seulement à des pH > 10, ceux-ci ne jouent pas de rôle dans la sorption à des pH acides et neutres. Généralement, les groupements carboxyles sont les plus abondants, constituant typiquement plus de 70% des sites titrables, et leur présence sur l'alginate est directement corrélée à la capacité d'adsorption des algues (Davis et al. 2003).

Le rôle des groupements carboxyles dans le processus d'adsorption a été démontré par la réduction de la sorption des métaux suite à l'estérification de ces groupements (Fourest and Volesky 1996; Malik et al. 1999). Les pKa de l'acide mannuronique et guluronique sont respectivement de 3.38 et 3.65 (Percival and McDowell 1967). Cependant, le pKa observé pour les groupements carboxyles des algues brunes est d'environ 5 (Davis et al. 2003; Volesky 2003). Il se peut que cette différence de pKa soit due à la différente configuration des groupements fonctionnels -COOH sur l'acide alginique. Par analogie, la différente configuration des groupements -COOH des acides humiques (polyfonctionnalité) explique les variations de pKa entre ceux-ci et le groupement -COOH de l'acide acétique (Stumm and Morgan 1996). Effectivement, une quantité de travail supplémentaire peut être nécessaire pour libérer les ions H⁺ des forces électrostatiques provenant des autres charges au sein de la molécule, ce qui se traduit par une augmentation du pKa (Kawaguchi et al. 1995).

2.6 Comportement du nickel dans les systèmes aqueux

Le nickel est un micronutriment essentiel pour la croissance des êtres vivants, mais il peut également devenir toxique lorsque sa concentration augmente. La toxicité des métaux dans l'environnement n'est pas nécessairement reliée à leur concentration totale mais plutôt à leur spéciation, qui elle-même est sujette aux conditions géochimiques du milieu (ex. Eh, pH, présence de ligands) (Reeder et al. 2006). Dans l'environnement, on retrouve le nickel sous forme divalente Ni (II), et on attribue des effets toxiques pour une variété d'algues, d'invertébrés et de poissons à son ion libre Ni^{2+} (Stokes 1988). De manière prédominante, à des pH acide et neutre, on retrouve le nickel aqueux sous forme d'espèce cationique (Ni^{2+}). À pH neutre, le nickel peut également se retrouver sous forme de diverses espèces hydrolysées (ex. NiOH^+); la proportion de ces espèces augmentant avec le pH (Ford 2012). La première constante d'hydrolyse du nickel est celle de l'hydroxyde de nickel (NiOH^+) qui possède un pKa de 9,86 (Richter and Theis 1980). Les hydroxydes sont des espèces peu solubles qui tendent à précipiter à des pH légèrement supérieurs à ceux de leur première constante d'hydrolyse. Il est à noter, cependant, que les solutions tendent fortement à se sursaturer, ce qui permet à l'hydrolyse de progresser au-delà de ce qu'on pourrait s'attendre, sur la base de la valeur du pKa (Stumm and Morgan 1996). Le nickel peut également former des complexes solubles en présence de concentrations élevées de carbonates, de sulfates, de nitrates, de chlorures ou de ligands organiques (ex. humates, fulvates) (Ford 2012; Landner and Reuther 2005). Le nickel ne change pas de valence lorsque les conditions de redox changent; cependant, il peut être affecté indirectement si les concentrations des autres ions changent dans la solution ou à la surface des solides (Ford 2012). En eaux douces non polluées le nickel est lié à plus de 99,9% à des ligands organiques avec lesquels il forme des complexes forts (Xue et al. 2001). Il y a peu de connaissances concernant la spéciation du nickel en eaux douces polluées comme celles provenant de sites miniers, mais il semble que dans ces eaux, dû à la compétition avec d'autres cations, notamment Ca^{2+} et Mg^{2+} , le nickel tend à former des complexes labiles avec la matière organique (Guthrie et al. 2005; Mandal et al. 2002). Ces complexes labiles, par leur dissociation, contribuent à la concentration d'ions de nickel libres et sont donc eux aussi importants en termes d'écotoxicité.

Le nickel peut également se lier aux surfaces solides et former des complexes de surface. La sorption du nickel est une réaction compétitive (avec H^+ ou d'autres métaux) et fortement

dépendante du pH (Stumm and Morgan 1996). Le comportement de sorption du nickel est typique du comportement des cations métalliques avec une sorption qui augmente avec le pH. Au fur et à mesure que le pH augmente, les charges variables à la surface des solides deviennent de plus en plus négatives, ce qui favorise la sorption de cations. De plus, une théorie existe selon laquelle les sites d'adsorption ont tendance à se lier préférentiellement aux ions métalliques hydrolysés (NiOH^+ au lieu de Ni^{2+}), dont la concentration augmente avec le pH (Zhou and Haynes 2010). Typiquement, l'adsorption de cations sur les surfaces solides augmente de manière marquée sur un intervalle de pH étroit que l'on appelle «adsorption edge» (Stumm and Morgan 1996). Différents «adsorption edge» sont rapportés pour le nickel dépendant du type de sorbant utilisé. Pour l'adsorption du nickel sur la calcite l'«adsorption edge» se situe entre 8 et 9 (Zachara et al. 1991) tandis qu'il se situe entre pH 6 et 7 pour l'adsorption du nickel sur la goéte en présence de ligands organiques (Buerge-Weirich et al. 2002), et entre 2 et 4, pour l'adsorption du nickel sur des sciures d'érable et sur de la tourbe de sphaigne (Gupta et al. 2009; Ho et al. 1995; Shukla et al. 2005). Outre le pH et la présence d'ions compétiteurs, l'adsorption du nickel dépend de la température, de la concentration de ligands solubles et de la force ionique de la solution (Ford 2012).

Tout dépendant de la concentration d'ions en solution (fonction du pH) et des constantes de solubilité des différentes phases solides, le nickel peut être immobilisé à la surface d'un solide sous forme de substance pure ou mixte par précipitation ou coprécipitation. Les complexes de surface servent alors d'étape intermédiaire à la formation de précipités de surface. Ainsi, le nickel peut se retrouver sous forme d'hydroxyde, de carbonate, de silicate, de sulfure, d'hydroxy-carbonates, etc. ou encore incorporé à la matrice d'autre minéraux (carbonates, sulfures, hydroxydes, silicates).

La spéciation du nickel en solution peut être estimée à l'aide de modèles géochimiques à l'équilibre. Selon Guthrie et al. (2005), les modèles géochimiques plus anciens, tel que GEOCHEM et MINTEQA2, ne décrivent pas correctement les acides humiques et fulviques et sont limités par leur base de données, tandis que les modèles NiCA-Donnan (Benedetti et al. 1996) et WHAM (Tipping 1994; Tipping 1998), testés sur plusieurs bases de données, sont plus récents et plus largement utilisés. En utilisant le gratuiciel VMINTEQ (les versions 3.0 et 3.1 ont été utilisés dans la présente thèse), il est possible de choisir entre les modèles NiCA-Donnan et

Stockholm Humic Model (SHM) (Gustafsson 2001) pour modéliser la complexation des métaux avec la matière organique.

CHAPITRE 3 ARTICLE 1: COMPARISON OF ORGANIC MATERIALS FOR THE PASSIVE TREATMENT OF SYNTHETIC NEUTRAL MINE DRAINAGE CONTAMINATED BY NICKEL: ADSORPTION AND DESORPTION KINETICS AND ISOTHERMS

Cet article a été soumis pour publication potentielle dans la revue Water, Air, Soil Pollution, en avril 2020.

Authors

Dominique Richard¹, Alfonso Mucci², Carmen-Mihaela Neculita³, Gérald J. Zagury¹

¹ Research Institute on Mines and Environment (RIME), Civil, Geological, and Mining Engineering Department, Polytechnique Montréal, H3C 3A7, QC, Canada

² GEOTOP and Department of Earth and Planetary Sciences, McGill University, 3450 University Street Montreal, H3A 2A7, QC, Canada

³ RIME, University of Quebec in Abitibi-Témiscamingue (UQAT), 445 Boul. de l'Université, Rouyn-Noranda, J9X 5E4, QC, Canada

Abstract

Sorption is an effective process for the remediation of mine water with low metal concentrations. To identify promising low-cost organic sorbents for nickel (Ni), adsorption and retention properties of peat, compost, brown algae, sawdust, and wood ash were compared. Batch adsorption and desorption experiments were conducted at pH 7 in 0.05M NaNO₃ solutions to simulate the ionic strength and pH of a contaminated neutral drainage. Results of adsorption kinetic experiments were best represented by the Elovich model and the fastest rates were obtained with peat (796 075 mg.g⁻¹ min⁻¹) and compost (791 mg.g⁻¹ min⁻¹). Results of equilibration adsorption experiments were fitted to Langmuir and Freundlich isotherms and the highest adsorption capacities were observed for peat (around 22 mg g⁻¹) and compost (around 9 mg g⁻¹). Desorption experiments revealed that peat and compost adsorbed more Ni and also released a lower percentage of the adsorbed metal upon exposure to Ni-free solutions.

Keywords

Neutral mine drainage, sorption, adsorption, desorption, kinetics, isotherms, nickel, organic materials.

Acknowledgements

This study was funded by the NSERC (Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada), grant no. 469489-14, and the industrial partners of the RIME UQAT Polytechnique Montreal, including Agnico Eagle, Mine Canadian Malartic, Iamgold, Raglan Mine Glencore, and Rio Tinto. D.R. also wishes to acknowledge support from the "Fonds de recherche Nature et technologies" (FQRNT) graduate scholarship program and from the "Fondation et alumni de Polytechnique Montréal" (Bourse Banque de Montréal).

3.1 Introduction

Sorption of metals onto organic materials is a rapid process that can be used in passive treatment systems to lower the metal concentrations of contaminated neutral drainage (CND) below regulatory threshold values (Calugaru et al. 2018). The financial cost of transporting these materials to remote mining sites can be substantial and, thus, studying the sorption capacity of locally available materials is of great interest. Over the past few years, the sorption of metals onto various natural materials and industrial waste products has been investigated, and numerous solid substrates with good sorption capacities have been identified (Das et al. 2008; Iakovleva and Sillanpaa 2013; Westholm et al. 2014; Zhou and Haynes 2010). Unfortunately, operational parameters such as pH, ionic strength and sorbent: sorbate ratios vary greatly between different studies, making comparisons practically impossible. To establish a proper comparison, different solid substrates must be tested under identical experimental conditions. In this study, the sorption properties of five low-cost organic substrates were compared with regards to their affinity for nickel. The substrates were selected for their sorption properties and potential local availability to eastern Canadian mining sites.

Nickel is often present in CND and, in some instances, its concentration can exceed regulatory threshold values. In the province of Quebec (Canada), the mean monthly and maximum acceptable concentrations for nickel in mining effluents are, respectively, 0.5 mg L^{-1} and 1 mg L^{-1} (MDDELCC 2012). Metal toxicity in the environment depends on speciation, itself dictated by the local geochemical conditions. The ecotoxicity of nickel is mainly attributed to its free cation, Ni^{2+} (Stokes 1988), which is the predominant species at circum-neutral pHs. Other soluble nickel species include hydroxides, carbonates, sulfates, nitrates, chlorides and Ni-organic complexes. In unpolluted freshwater, an important fraction of the total nickel is bound to strong organic ligands (Xue et al. 2001). In mining effluents, competition with other cations such as Ca^{2+} and Mg^{2+} affects nickel complexation. Under these latter conditions, Ni-organic complexes tend to be more labile and the free Ni^{2+} fraction more important (Guthrie et al. 2005; Mandal et al. 2002). The sorption of nickel onto solid surfaces generally increases with pH (Stumm and Morgan 1996; Zhou and Haynes 2010) as the charge of these surfaces becomes more negative.

Sorption of metals onto organic materials takes place at functional surface sites, such as carboxylic, phenolic and thiolic groups. The availability and structure of these sites depends on

the type of organic matter. In the present study, three different types of organic substrates were tested: biosorbents (brown algae and maple sawdust), humified materials (peat and compost) and biochar (wood ash). Biosorbents are defined in this paper as non-degraded inert organic matter. They have regularly spaced and organised surface functional groups disposed in repeatable patterns according to their cellular structure. One disadvantage of biosorbents in their field application is their high labile organic matter content. The latter may increase the chemical and biological oxygen demands in treated waters at the detriment of aquatic species (Wan Ngah and Hanafiah 2008; Zhou and Haynes 2010). A second disadvantage is the unknown impacts of biodegradation on the sorption capacity and specific affinity of these substrates. The vast majority of information on biosorbents originates from short-term experimental studies and their long-term behaviour at the field-scale has yet to be investigated (Zhou and Haynes 2010). Humified materials are organic substrates having undergone some degree of decomposition, polymerization and loss of volatiles. They are characterised by the presence of complex, high molecular weight, aromatic substances as well as inorganic solids (e.g., clay) or non-degraded plant material. Although highly aromatic, the structure of humic substances is poorly defined and the position of surface functional groups is heterogeneous and dependent on their chemical environment (Stumm and Morgan 1996). This complex arrangement and variable chemical properties of functional groups in humified materials can lead to multiple and possibly simultaneous sorption mechanisms such as adsorption, complexation, chelation, and co-precipitation. Metal sorption onto humified substances mostly occurs at carboxyl and phenolic functional groups (Stumm and Morgan 1996; Tan 2014). Humified substances are more recalcitrant to degradation than biosorbents and, thus, should theoretically be less affected during long-term field applications. Biochars are a mixture of organic carbon-rich solids and ash resulting from the pyrolysis of biomass. Common by-products of biorefineries, their chemical composition depends on the nature of the parent biomass (e.g. wood residue, crop residue, manure) and production conditions (e.g. temperature, heating rate and time) (Calugaru et al. 2018; Mohan et al. 2014). They possess a high specific surface area and porosity making them good candidates for metal adsorption and sequestration (Calugaru et al. 2018; Mohan et al. 2014; Xu et al. 2014). Sorption of metals onto biochar can take place at both organic and inorganic functional groups. The sorption of metals onto the organic fraction of biochar is attributed to the presence of oxygen-containing functional groups such as carboxyl and phenol (Tong et al. 2011;

Uchimiya et al. 2011). The role of the inorganic fraction in the sorption process is linked to the presence of calcite. The dissolution of calcite increases pH, favoring either sorption or precipitation of new metal-bearing solid phases (Arán et al. 2017; Xu et al. 2014; Zhou and Haynes 2010). For many authors, the term adsorption refers strictly to 2D, non-specific or physical adsorption and the general term sorption is often used to include both specific (chemical) and non-specific adsorption as well as surface precipitation and co-precipitation. In this paper, the terms adsorption and desorption are meant to include all surface mechanisms and exclude only true precipitation.

Passive treatment systems require minimal maintenance and sorbent materials are typically used in a single, long-term sorption cycle (years ideally) before being disposed of. Hence, substrates need to be stable over equally long periods of time and metals need to be strongly bound to their surfaces (Zhou and Haynes 2010). In this study, the Ni adsorption and retention capacity of five low-cost organic substrates (brown algae, maple sawdust, wood ash, compost, and peat) is compared by conducting short-term kinetic and equilibration experiments in the absence of competing ions. The term "equilibration experiments" is used here for experiments in which a steady state with regards to adsorption-desorption reactions is presumably reached and does not necessarily refer to the attainment of a true equilibrium. The objective is to test different materials under identical operational conditions in order to select the best candidates for long-term treatment studies.

3.2 Materials and methods

3.2.1 Substrate, stock solutions and equipment

The cold-water brown algae *Ascophyllum nodosum* (ASCO-PURE kelp) were provided by Organic Ocean Inc. (Rimouski, Quebec). They were air dried and gently crushed to less than 5mm. This substrate was used both in its original state (algae) and after being washed with hydrochloric acid (HCl-algae) to remove salts (Na, K, Mg, Ca), as described by Fourest and Volesky (1996). Briefly, the algae were stirred in a 0.1mol L⁻¹ HCl solution at a 1:50 solid:liquid ratio for 24h with a magnetic bar. The HCl solution was then removed and the algae was rinsed extensively with deionised water and dried at 60°C. The sphagnum peat moss was purchased from a local retailer (Home Depot, Montreal, Quebec). The compost was produced from green

wastes by the City of Montreal. The maple sawdust was provided by P.W.I. Industries (Saint-Hyacinthe, Quebec). The wood ash was provided by Wood Ash Industries (Kirkland Lake, Ontario). It is a mixture of bottom and fly ash from a wood and gas co-generation plant and contains a small amount of gravel. All substrates were air dried and the compost and peat moss were sieved to less than 5 mm. All substrates were kept at room temperature in plastic containers or bags until use. Experiments were performed at pH 7.0 in 0.05M NaNO₃ solutions. The ionic strength and pH of this solution were chosen to reflect those of a nickel containing mine effluent ($I \approx 0.029$ M and pH 7.31 ± 0.22) near Havre-Saint-Pierre (Quebec, Canada). Stock solutions of 0.05M NaNO₃ and 0.175M Ni(NO₃)₂ were prepared in deionized water with pure chemicals (ACS grade). Nickel concentrations in the samples were analysed by flame atomic absorption spectrometry (AAS; Perkin-Elmer AAnalyst-200). Calibration curves were built by sequential dilution of an AAS standard (~ 1000 ppm) solution (Perkin-Elmer). The detection limit was 0.01 ppm and the reproducibility of the measurements was better than 2%, based on replicate analyses of this solution. All pH measurements were carried out with a combined glass electrode (model Orion 9156BNWP, ThermoScientific), calibrated using three NIST-traceable buffer solutions (4.01, 7.00, and 10.00 at 25°C), and a pH meter (model Orion Star A211 benchtop, ThermoScientific).

3.2.2 Substrate characterization

Results of substrate characterization are presented in Table 3.1. The water content (water weight/humid solid weight) of each solid substrate was determined prior to the adsorption experiments by drying 5-10 grams of substrate at 60°C until constant weight was obtained. Specific surface areas (SSA) of the substrates were measured with a Micromeritics Gemini III 2375 surface analyser using the N₂-BET method BET PE2 AM-05 (Brunauer et al. 1938). The pH of a slurry of each substrate (2 g substrate: 100 mL deionized water) was measured after mixing thoroughly and letting stand for 1 hour. The point of zero charge (PZC) and cation exchange capacity (CEC) of each substrate were determined respectively by the salt addition method in 0.05M NaNO₃ and by the ion adsorption method in 0.05M NaCl at pH 4, 5, 6, 7, 8 and 9 (Bakatula et al. 2018). The total carbon (C_{TOT}) and total organic and graphitic carbon (C_{org+g}) contents of the substrates were measured by combustion at 1400°C in an induction furnace (model CS744, LECO Corporation) according to Ma. 310-CS 1.0 (CEAEQ 2013). The C_{org+g}

samples were pre-treated by immersion of the solid for at least one hour in a 50% v/v HCl solution to dissolve carbonate phases. Dissolved organic carbon (DOC) was analysed on filtered (0.45µm) extracts of the slurries (20 g substrate (wet weight): 200 mL deionised water) shaken for 2h at room temperature. Total organic carbon (TOC) of these extracts was determined at 680°C using a DOHRMAN, model DC-190 TOC analyser, according to Standard Method 5310 B (APHA 2005).

Table 3.1 Physicochemical characteristics of organic substrates used in adsorption and desorption experiments

	Brown algae	Sawdust	Compost	Peat moss	Wood ash
Water content (% w/w)	8.9 ± 0.9 ^a	5.0 ± 0.5	3.9 ± 0.3	11.4 ± 0.7	2.8 ± 0.7
SSA (m ² g ⁻¹)	0.17	0.91	3.24	1.43	45.91
pH	5.47 ± 0.21	4.68 ± 0.36	7.30 ± 0.25	5.06 ± 0.39	9.32 ± 0.37
PZC	6.06 ± 0.11	4.72 ± 0.06	7.68 ± 0.01	3.42 ± 0.03	9.50 ± 0.07
CEC, pH 7 (meq 100 g ⁻¹)	242	74.8	46.5	124	61.7
C _{TOT} (% w/w dry weight)	34.9 ± 0.1	50.1 ± 0.4	17.3 ± 4.3	53.4 ± 0.0	19.9 ± 2.2
C _{org+g} (% w/w dry weight)	26.1 ± 0.4	49.3 ± 1.6	15.2 ± 0.6	53.3 ± 1.0	18.6 ± 2.3
DOC – water extract (mg L ⁻¹)	5680 ± 160	669 ± 6	80 ± 2	132 ± 7	6 ± 1

^aResults are expressed as means ± standard deviation using n = 3 (water content, pH, PZC), n=2 (C_{TOT}, C_{org+g}), n=6 (DOC).

3.2.3 Adsorption and desorption kinetic experiments

For these experiments, 2 g of substrate and 200 mL of the 0.05M NaNO₃ solution were placed in 500 mL Erlenmeyers and were shaken (150 rpm) at room temperature (23±2°C) on a MaxQ-2000 orbital shaker (ThermoScientific). Each experiment was conducted in duplicates and flask openings were covered by an aluminum foil to limit evaporation. A third reactor without substrate was prepared in the same manner and indicated that the addition of nickel to the reaction vessels had no measurable effect on the pH of the solution. Twenty four hours prior to the addition of Ni to the slurries, pH was adjusted to 7.0 using dilute HNO₃ and NaOH solutions. Adsorption was initiated in each reactor upon the addition of 0.145 mL of a 0.175M Ni(NO₃)₂ solution to obtain an initial dissolved nickel concentration of 7.45 mg L⁻¹ (127 µmol L⁻¹). At various time intervals over the next 24h, nine 6mL aliquots of the decanted liquid were collected. After 24h, 100 mL of the liquid were decanted from the reactor. The solid and remaining liquid were transferred to a 50 mL polypropylene tube and centrifuged at 10000 x g for 10 minutes using a Heraeus Megafuge 8 centrifuge (ThermoScientific). Using a pipette, most of the liquid

was discarded, except for the last 6 mL which were stored and later analysed to determine the initial nickel concentration for the desorption experiment. The wet solid was transferred to an empty 500 mL Erlenmeyer flask and its wet weight was determined by weighing the polypropylene tube before and after this transfer. The dry weight of each solid transferred to the reactors was estimated from its wet weight and a pre-determined wet: dry weight ratio (detail of the ratio determination is presented in Supplementary Material section). Desorption was initiated in the reactor by adding 75-200 mL of a pre-equilibrated Ni-free 0.05M NaNO₃ solution to the wet solid. The added NaNO₃ solution had been pre-equilibrated with a separate aliquot of each substrate at a solid:liquid ratio of 1:100, adjusted to pH 7.0 over a period of 24h and filtered through a 0.45 µm Millipore MCE filter. The volume added was adjusted according to the dry weight of the solid in each reactor in order to maintain a solid:liquid ratio of 1:100, like in the adsorption experiments. At different time intervals over a 24h period, nine 6 mL aliquots of the decanted liquid were collected. For the HCl-treated algae, 4 mL aliquots were collected because initial liquid volumes were lower. Samples collected during the adsorption and desorption kinetic experiments were immediately filtered through 0.45µm PVDF syringe filters, stored at 4°C and analysed within 14 days.

3.2.4 Treatment and modeling of experimental kinetic data

During adsorption experiments, the concentration of nickel adsorbed to the solids at each sampling point, $q_{t_{ADS}}$ (mg g⁻¹), was calculated using Eq. 3.1:

$$q_{t_{ADS}} = \frac{[Ni]_{diss_0} \times V_0 - [Ni]_{diss_t} \times V_t}{m} \quad (3.1)$$

where V_0 , V_t are the volumes of liquid (L) in the reactor at the start of the experiment (time=0) and at each sampling point (time=t) and m is the mass of the solid (g). $[Ni]_{diss_0}$ and $[Ni]_{diss_t}$ are the dissolved nickel concentrations (mg L⁻¹) at time = 0 and time = t. During the course of desorption experiments, the concentration of nickel still adsorbed to the solids at each sampling point, $q_{t_{ADS(des)}}$ (mg g⁻¹), was calculated using Eq. 3.2:

$$q_{t_{ADS(des)}} = q_{t_{ADS(f)}} - \left(\frac{([Ni]_{diss_t} - [Ni]_{diss_0}) \times V_t}{m} + \frac{([Ni]_{diss_{t-1}} - [Ni]_{diss_0}) \times V_s}{m} \right) \quad (3.2)$$

where $q_{t_{ADS(f)}}$ is the nickel concentration adsorbed to the solid at the end of the adsorption experiment. V_t , m and $[Ni]_{diss_t}$ are the volumes of liquid (L), mass of solid (g) and dissolved nickel concentrations (mg L^{-1}) in the reactor at the time of sampling (t). $[Ni]_{diss_0}$ is the initial dissolved nickel concentration in the reactor, calculated using the final dissolved nickel concentration in the adsorption experiment, the water content of the wet solid transferred to the reactor and the volume of NaNO_3 added to the reactor at the start of the desorption experiment. V_s is the volume of sample (6 mL) removed from the reactor at the previous sampling (t-1) and $[Ni]_{diss_{t-1}}$ is the dissolved nickel concentration of this sample. Finally, the concentration of nickel desorbed from the solid during the desorption experiment, $q_{t_{DES}}$ (mg g^{-1}), was obtained by subtracting the concentration of nickel still adsorbed to the solid at each sampling point, $q_{t_{ADS(des)}}$ from the adsorbed nickel concentration at the end of the adsorption experiment, $q_{t_{ADS(f)}}$, using Eq. 3.3:

$$q_{t_{DES}} = q_{t_{ADS(f)}} - q_{t_{ADS(des)}} \quad (3.3)$$

Results of the adsorption and desorption kinetic experiments were compared using three different reaction kinetics-based models: the pseudo-first order (PFO), pseudo-second order (PSO) and Elovich models. These empirical models were fitted to the experimental data using non-linear regressions, because linear regressions have been found to introduce a methodological bias and erroneously favour the PSO model (Tran et al. 2017; Xiao et al. 2018). Non-linear regressions were carried out using the ‘‘Solver add-in’’ in Microsoft Office Excel (2010 version), as described by Tran et al. (2017). The PFO model was developed by Lagergren (1898) to describe the adsorption of oxalic acid and malonic acid onto charcoal. The PSO model, often referred to as Ho’s PSO model (Ho 1995), was initially proposed by Blanchard et al. (1984) to describe the removal of heavy metals from water using zeolites. The differential and integrated, non-linear form of the PFO (Eq. 3.4 and 3.5) and PSO (Eq. 3.6 and 3.7) equations are:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3.4)$$

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3.5)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3.6)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (3.7)$$

where q_e and q_t are the final and time = t (min) adsorbed nickel concentrations (mg g^{-1}) respectively, and k_1 (min^{-1}) and k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) are the pseudo-first and pseudo-second order rate constants. The Elovich equation was initially proposed by Roginsky and Zeldovich (1934) for the adsorption of carbon monoxide onto manganese dioxide. The differential and integrated, non-linear form of the Elovich equation (Eq. 3.8 and 3.9) are:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (3.8)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t) \quad (3.9)$$

where q_t is the adsorbed nickel concentration (mg g^{-1}) at time = t (min), α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) is the initial rate constant and β (mg g^{-1}) is the desorption constant. It must be noted that the Elovich model is physically unsound as adsorbed nickel concentrations increase endlessly, never reaching a steady state. Thus, it is only suitable to describe kinetics far from equilibrium (Tan and Hameed 2017).

3.2.5 Equilibration experiments

Six pre-weighted 50 mL polypropylene centrifuge tubes containing 0.4 g of substrate and 40 mL of the 0.05M NaNO_3 solution were stirred (150 rpm) horizontally at room temperature ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) on a MaxQ-2000 orbital shaker (ThermoScientific). Each experiment was conducted in triplicate and, during the first 24h pre-equilibration period, pH was adjusted to 7.0 in all tubes using dilute HNO_3 and NaOH solutions. To monitor the evolution of pH in the absence of nickel, one extra blank tube was prepared in the same manner. After pre-equilibration, adsorption was initiated in tubes by adding varying volumes of a 0.175M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ solution to obtain initial nickel concentrations of: 0.6, 7, 15, 29, 59 and 103 mg L^{-1} (10, 119, 254, 494, 1000, 1750 $\mu\text{mol L}^{-1}$). Tubes were shaken for at least 20 hours and, after allowing the solids to decant for 5 minutes, one 6 mL aliquot of the supernatant was collected from each tube. Subsequently, tubes were centrifuged at 10000 x g for 10 minutes and all the liquid was removed using a pipette. The tubes containing the wet solids were re-weighted and wet weights of the solids were determined. The dry weight of the solids in the tubes was estimated from their wet weight and a pre-determined wet: dry weight ratio (detail of the ratio determination is presented in Supplementary Material

section). Desorption was then initiated in the centrifuge tubes by adding 38 mL of a pre-equilibrated 0.05M NaNO₃ Ni-free solution to the wet solid. The added NaNO₃ solution had been equilibrated with a separate aliquot of each substrate at a solid:liquid ratio of 1:100, adjusted to pH 7.0 over a period of 24h and filtered through a 0.45 µm Millipore MCE filter. Tubes were shaken for at least 20 hours and subsequently, one 6 mL aliquot of the liquid was collected from each tube. Samples collected during the equilibration experiments were immediately filtered through 0.45µm PVDF syringe filters, stored at 4°C and analysed within 14 days.

3.2.6 Isotherm models

The concentrations (q_{ads}) and percentages (% ads_{ads}) of nickel adsorbed to the solids at the end of adsorption equilibration experiments were calculated using Eq. 3.10 and 3.11, respectively:

$$q_{ads} = \left([Ni]_{diss_0} - [Ni]_{diss_f} \right) \times \frac{V}{m} \quad (3.10)$$

$$\%ads_{ads} = \frac{([Ni]_{diss_0} - [Ni]_{diss_f})}{[Ni]_{diss_0}} \times 100 \quad (3.11)$$

where V is the volume of liquid (L), m is the mass of solid (g) and $[Ni]_{diss_0}$ and $[Ni]_{diss_f}$ are the initial and final dissolved nickel concentrations (mg L⁻¹), respectively. The concentrations (q_{des}) and percentages (% ads_{des}) of nickel adsorbed to the solids at the end of the desorption equilibration experiments were calculated using Eq. 3.12 and 3.13, respectively:

$$q_{des} = q_{ads} - \left([Ni]_{diss_f} - [Ni]_{diss_0} \right) \times \frac{V}{m} \quad (3.12)$$

$$\%ads_{des} = \%ads_{ads} - \left(\frac{q_{ads} - q_{des}}{q_{ads}} \times \%ads_{ads} \right) \quad (3.13)$$

where q_{ads} is the final adsorbed nickel concentration at the end of the adsorption experiment, V is the volume of liquid (L), m is the mass of solid (g) and $[Ni]_{diss_f}$ is the final dissolved nickel concentration (mg L⁻¹). $[Ni]_{diss_0}$ is the initial dissolved nickel concentration in the reactor, calculated using the final dissolved nickel concentration in the adsorption experiment, the water content of the wet solid transferred to the reactor and the volume of NaNO₃ added to the reactor at the start of the desorption experiment.

Equilibration (adsorption and desorption) results were fit to Langmuir and Freundlich isotherms. The Langmuir model was originally developed to describe the adsorption of a gas at the surface of a solid (Langmuir 1918). The underlying hypotheses for this model are that adsorption is driven by physical forces (electrostatic, London- van der Waals), that all surface sites have identical affinities for the sorbate and adsorption is limited to a monolayer coverage of the solid surface. The general form of the Langmuir equation is:

$$q = q_{max} \frac{K_{ads} [A]}{1 + K_{ads} [A]} \quad (3.14)$$

where q is the adsorbed species concentration, q_{max} is the maximal concentration of surface sites, $[A]$ is the sorbate concentration in solution and K_{ads} is the adsorption constant. The Langmuir parameters were derived from a linear regression of the experimental data to Eq. 3.15:

$$\frac{[A]}{q} = \frac{1}{K_{ads} q_{max}} + \frac{[A]}{q_{max}} \quad (3.15)$$

The Freundlich model was originally introduced to describe the logarithmic decrease in adsorption energy with increasing surface coverage of the solid (Freundlich 1907). It was later interpreted as a model describing sorption on an heterogeneous surface whose sites have a variable affinity for the sorbate (Davis et al. 2003; McLean and Bledsoe 1992). The general form of the Freundlich equation is:

$$q = K[A]^n \quad (3.16)$$

where q is the adsorbed species concentration, $[A]$ is the sorbate concentration in solution and K and n are empirically determined constants. K is referred to as the Freundlich constant and is related to the maximum sorption capacity of the sorbent whereas n is a measure of the non-linearity of the adsorption and is related to the affinity or binding strength of adsorption sites (Davis et al. 2003; Stumm and Morgan 1996). When studying the adsorption of metals on complex substrates such as the ones evaluated in this study, the underlying hypothesis of the Langmuir model are not respected. First, complex organic substrates can form chemical bonds with metals, and second, they typically host diverse, surface functional groups (e.g., carboxylic, phenolic, thiolic) that have varying affinities for these metals. In the present study, the Langmuir model is used empirically to evaluate and compare the sequestration potential of different sorbing materials in the neutral pH range. Hence, q_{max} and K_{ads} are empirically determined constants, not

to be interpreted, respectively, as the maximal concentration of surface sites and the adsorption constant originally defined in Langmuir adsorption model.

3.2.7 Geochemical modeling

Geochemical modeling was conducted to obtain the equilibrium nickel speciation under the experimental conditions of this study. Speciation calculations were performed in open system conditions ($p\text{CO}_2 = 38.5 \text{ Pa}$, $E_H = 515 \text{ mV}$) at 25°C in the absence of a solid substrate (sorbent) using the freeware, chemical equilibrium model VMINTEQ version 3.0 (Gustafsson 2016). The VMINTEQ thermodynamic database is a revised version of the original USEPA MINTEQA2 database (Allison et al. 2011) that contains updated and expanded data from the NIST Critical Stability Constant database.

3.3 Results and discussion

3.3.1 Geochemical modeling

We first modeled the effect of pH on nickel speciation for the Ni- NaNO_3 open system solution used in the kinetic experiments (0.05M NaNO_3 , $7 \text{ mg}\cdot\text{Ni L}^{-1}$). In this system, the solution reached saturation with respect to an amorphous nickel carbonate phase ($\text{NiCO}_{3(s)}$, $K_{sp} = 10^{-11.2}$) at pH values above 7.33, becoming the dominant species above pH 7.5 (Figure 3.5a, Supplementary Material). We then modeled the effect of dissolved organic carbon on nickel speciation in the same solution at pH 7.5 using the NiCA-Donnan formulation with the default settings (Figure 3.5b, Supplementary Material). Under these settings, 82.5% of the DOC is composed of fulvic acids whose assumed carbon content is 50%. We chose a fixed pH value of 7.5 for this model to evaluate the effect of DOC on the solubility of $\text{NiCO}_{3(s)}$. As DOC increases, more Ni-DOC complexes are formed and the concentration of all other Ni species decreases. For DOC concentrations above 68 mg L^{-1} , all nickel species are dissolved at pH 7.5. Finally, we modeled $\text{NiCO}_{3(s)}$ saturation as a function of pH for the range of nickel concentrations investigated in the equilibration experiments (Figure 3.6, Supplementary Material). In this concentration range and in the absence of DOC, the pH at which $\text{NiCO}_{3(s)}$ saturation is reached varies from pH 6.77 ($[\text{Ni}] = 103 \text{ mg L}^{-1}$ or $1750 \text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$) to pH 7.88 ($[\text{Ni}] = 0.6 \text{ mg L}^{-1}$ or $10 \text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$).

3.3.2 Adsorption and desorption kinetics

During all adsorption experiments, the dissolved nickel concentrations decreased rapidly (within minutes) (Figure 3.1a). Invariant concentrations, presumably representing steady states between adsorption and desorption, were reached in all experiments with the exception of the wood ash slurry. In the presence of wood ash, dissolved nickel concentrations kept decreasing slightly even after 10 hours of equilibration. During the course of the adsorption experiments, recorded pH values (6.81 to 7.48) were below $\text{NiCO}_{3(s)}$ saturation (7.33) for all substrates except the HCl-algae (Figure 3.7a, Supplementary Material). For this substrate, pH increased to nearly 7.5 within the first hour of the experiment before settling back below 7.33. It is unlikely that nickel carbonate precipitated during this pH variation as the brown algae slurry contains high DOC concentrations (Table 3.1).

During desorption experiments (Figure 3.1b), the dissolved nickel concentrations increased rapidly for all substrates and reached constant concentrations for the compost, wood ash, sawdust and peat slurries after 0.5 to 4 hours. In the case of algae and HCl-algae, dissolved nickel concentrations kept increasing slightly beyond 10 hours of equilibration. Moreover, recorded pH values (6.70 to 7.63) were below $\text{NiCO}_{3(s)}$ saturation for all substrates (Figure 3.7b, Supplementary Material). The saturation pH was higher during desorption (7.66) than adsorption (7.33) experiments because dissolved nickel concentrations were lower, with maximum values of 1.6 mg L^{-1} ($27 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$).

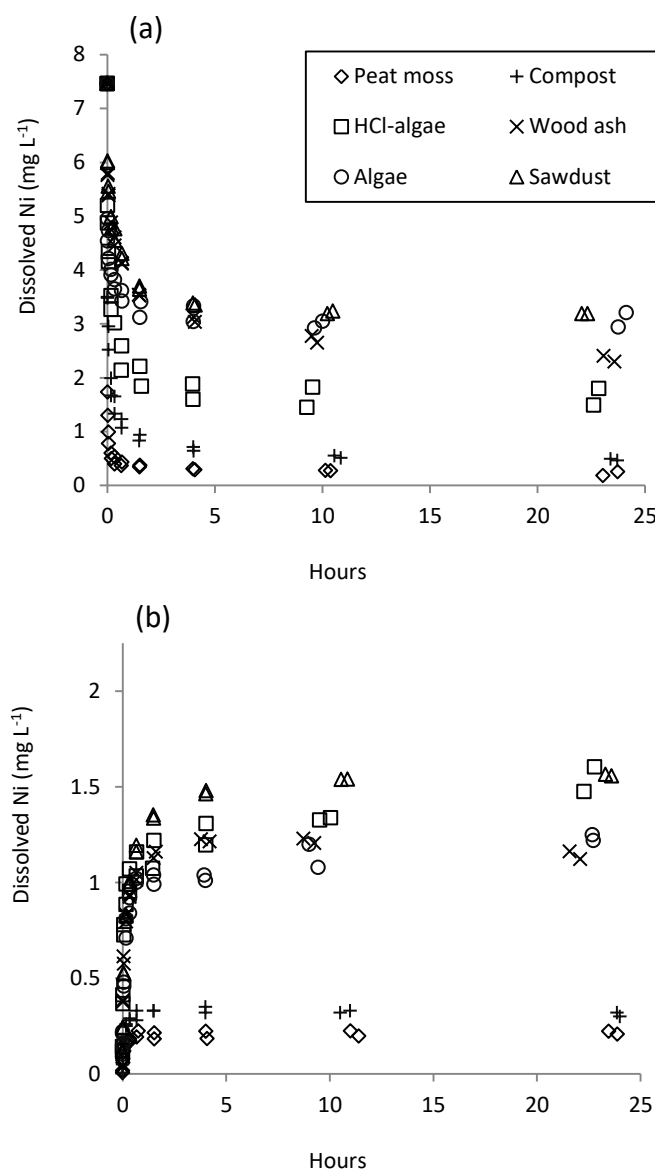


Figure 3.1 Results of the kinetic adsorption (a) and desorption (b) experiments. Dissolved nickel concentrations with time of equilibration.

3.3.3 Treatment and modeling of kinetic experimental data

As the use of data points recorded after the attainment of a steady state is likely to lead to erroneous conclusions (Tran et al. 2017), partial data sets were used to fit the experimental data (Eq. 3.1) to the kinetic models (Figure 3.2a, Table 3.2) (Figure 3.8, Supplementary Material). The three reaction-kinetic models were compared on the basis of their coefficient of determination

(R^2 , Eq. 3.17) and chi-squared test (χ^2 , Eq. 3.18). An R^2 value closer to unity and a χ^2 value closer to zero indicate the better fit.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (q_{t(\text{exp})} - q_{t(\text{cal})})^2}{\sum (q_{t(\text{exp})} - q_{t(\text{mean})})^2} \quad \text{Eq. 3.17}$$

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{t(\text{exp})} - q_{t(\text{cal})})^2}{q_{t(\text{cal})}} \quad \text{Eq. 3.18}$$

In these equations, $q_{t(\text{exp})}$ (mg g^{-1}) is the experimental adsorbed nickel concentration at time = t , $q_{t(\text{cal})}$ (mg g^{-1}) is the adsorbed nickel concentration achieved from the model using the Solver add-in, and $q_{t(\text{mean})}$ (mg g^{-1}), the mean of the $q_{t(\text{exp})}$ values.

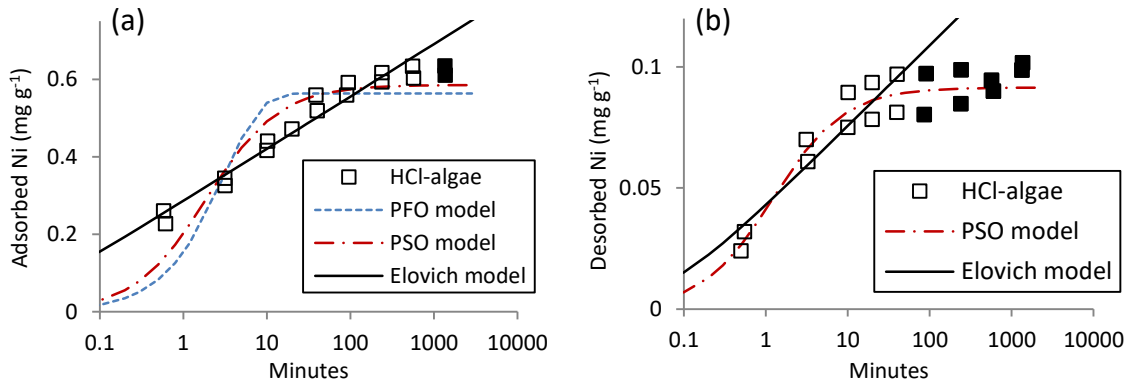


Figure 3.2 Adsorbed (a) and desorbed (b) nickel concentrations ($q_{t\text{ADS}}$) as a function of equilibration time during HCl-algae experiment and Elovich, PSO and PFO model fits. Empty symbols identify data used for model fitting.

For the adsorption experiments, the estimated q_e as well as the R^2 and χ^2 values were always better with the PSO model, therefore PFO results will not be discussed. Experimental steady-state values, $q_{e(\text{exp})}$ (mg g^{-1}), were estimated from adsorption experiments and values are presented in Table 3.2. For adsorption experiments, $q_{e(\text{exp})}$ were estimated as the mean value calculated from the last (wood ash), last two (compost, sawdust, HCl-algae, algae) or last six (peat) data points. The Elovich model provided a better fit to the selected adsorption data sets (Table 3.2). The steady-state adsorbed nickel concentration (q_e) estimated by the PSO model was 6-12% lower than the experimental value ($q_{e(\text{exp})}$) for all substrates except for peat for which the two values were identical within one standard deviation. The rate constants derived from the Elovich and

PSO models (k_2 and α) indicate that the adsorption kinetics increase in the following order: peat > compost > algae > HCl-algae > sawdust > wood ash. The ability of the model constants to reproduce the experimental data (Eq. 3.6 and 3.8) was evaluated and highlighted the presence of a fast initial nickel uptake which was not well described by either model. The presence of this fast initial uptake and its influence on the Elovich model fit have been discussed elsewhere (McLintock 1967).

Table 3.2 Comparison between experimental steady-state adsorbed [Ni] ($q_{e(\text{exp})}$), pseudo-second order and Elovich model fitting parameters for adsorption kinetic experiments

Material	$q_{e(\text{exp})}^1$ (mg g ⁻¹)	Pseudo-second order		R^2	χ^2	Elovich		R^2	χ^2
		q_e (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)			β (mg g ⁻¹)	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)		
Peat moss	0.707 ± 0.015	0.69	9.70	0.85	0.003	28.4	796075	0.88	0.003
Compost	0.703 ± 0.004	0.65	2.91	0.79	0.06	21.9	791	0.93	0.02
HCl-algae	0.620 ± 0.016	0.57	1.01	0.84	0.17	17.1	7.65	0.96	0.02
Wood ash	≥ 0.565 ± 0.005	0.50	0.34	0.83	0.44	17.5	1.07	0.99	0.01
Algae	0.531 ± 0.009	0.47	3.87	0.66	0.10	26.5	110	0.96	0.01
Sawdust	0.502 ± 0.007	0.47	0.41	0.87	0.32	19.3	1.35	0.97	0.02

¹Results are expressed as mean ± standard deviation with n = 2 (wood ash), n=4 (compost, HCl-algae, algae, sawdust), n=12 (peat).

For the desorption experiments, data points recorded prior to reaching a steady state were used to fit the experimental data (Eq. 3.3) to the Elovich and PSO kinetic models (Figure 3.2b, Table 3.3) (Figure 3.9, Supplementary Material). The PSO model generally provided a better fit to the selected desorption data set. The steady-state desorbed nickel concentrations (q_e) estimated by the PSO model were identical, within one standard deviation, to the experimental value ($q_{e(\text{exp})}$) for all substrates but the algae. No correlation was observed between k_2 and α for the desorption models which may be caused by the limited range of concentrations represented by the desorption data sets.

Table 3.3 Comparison between experimental steady-state desorbed [Ni] ($q_{e(\text{exp})}$), pseudo-second order and Elovich models for desorption experiments

Material	$q_{e(\text{exp})}^a$ (mg g ⁻¹)	Pseudo-second order		R^2	χ^2	Elovich		R^2	χ^2
		q_e (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)			β (mg g ⁻¹)	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)		
Peat moss	0.016 ± 0.002	0.017	41.1	0.93	0.001	316	0.030	0.89	0.001
Compost	0.025 ± 0.002	0.027	15.2	0.93	0.004	208	0.034	0.93	0.002
HCl-algae	0.092 ± 0.008	0.091	8.94	0.93	0.005	69.1	0.269	0.87	0.011
Wood ash	0.092 ± 0.006	0.094	6.83	0.93	0.01	91.7	0.732	0.94	0.005
Algae	0.078 ± 0.005	0.087	1.94	0.96	0.06	56.9	0.028	0.91	0.07
Sawdust	0.110 ± 0.002	0.111	1.38	0.99	0.007	66.5	0.097	0.93	0.02

¹Results are expressed as mean ± standard deviation using n = 2 (wood ash), n=4 (compost, HCl-algae, algae, sawdust), n=12 (peat).

Kinetic-based models such as the PSO and Elovich models are empirical fits to kinetic curves that lack physical significance and combine many different models with different controlling mechanisms (Tan and Hameed 2017). Kinetic-based models are applicable when the mechanism at play is chemisorption on solids that are either non-porous or porous and exhibit high diffusion coefficients (Inglezakis et al. 2019). For porous solids (activated carbon, biochar, zeolites), diffusional mass transfer is the rate-determining step and adsorption processes may require days to weeks to reach a steady state (Inglezakis et al. 2019; Rees et al. 2014; Tran et al. 2017). Multiple adsorption mechanisms are bound to take place on the biochar, biosorbents and humified materials used in the present study. Nevertheless, the PSO and Elovich models still allow us to compare the performance of these materials, but the derived kinetic parameters are solely descriptive and only apply to the experimental conditions investigated in this study. Both models describe the increase in adsorbed nickel at the surface of the substrates, but they do not satisfactorily describe the attainment of a steady state or the fast initial nickel uptake.

3.3.4 Adsorption equilibration experiments and NiCO_{3(s)} saturation

Over the range of nickel concentrations investigated and in the absence of DOC, the pH at which NiCO_{3(s)} saturation is reached varies from pH 6.77 ([Ni] = 103 mg L⁻¹ or 1750 μmol L⁻¹) to pH 7.88 ([Ni] = 0.6 mg L⁻¹ or 10 μmol L⁻¹) (Figure 3.10, Supplementary Material). These saturation pH boundaries are conservative as they apply to an open system with no DOC, whereas our samples were equilibrated in closed tubes and solutions contained various amounts of DOC. Ideally, the precipitation of a solid Ni phase should be avoided during equilibration adsorption experiments but, in the present study, field relevant pH conditions were used and thus

oversaturation with respect to $\text{NiCO}_{3(s)}$ could not be avoided. During the adsorption equilibration experiments, recorded pH values were below the $\text{NiCO}_{3(s)}$ saturation value for samples with initial nickel concentrations of 7 mg L^{-1} or less and above this limit for samples with initial nickel concentrations of 15 mg L^{-1} or more. Therefore, precipitation of a solid nickel carbonate phase may have taken place in samples with high initial nickel concentrations. During the desorption experiment, the pH values recorded were always below the $\text{NiCO}_{3(s)}$ saturation limit.

3.3.5 Adsorption and desorption equilibration experiments

The final adsorbed nickel concentrations (q_{ads} , Eq. 3.10) were used to derive the empirical Langmuir and Freundlich isotherm parameters (Table 3.4). Data points from samples with initial nickel concentrations of 0.6 mg L^{-1} ($10\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$) were ignored as they were clear outliers in the linear regression. Moreover, results from the algae experiment could not be fitted to the Langmuir model as data points show no clear curvilinear trend. The results from the HCl-algae experiment follow a more curvilinear trend but the adsorption capacity of this substrate is not significantly increased relative to the untreated algae (Figure 3.4). According to the R^2 coefficients, results for algae, HCl-algae, peat and wood ash are more appropriately represented by the Freundlich isotherm while those for the compost and maple sawdust could be fitted to both models (Table 3.4). When compared graphically, the model that best fits the experimental data is not readily identified (Figure 3.3). For example, the fit to the Langmuir model appears better for peat, but this is not reflected by the R^2 coefficients. Furthermore, it should be noted that the precipitation of nickel carbonate might have occurred in samples with higher initial $[\text{Ni}]$ and thus favored a fit to the Freundlich model.

Table 3.4 Nickel adsorption isotherm model fitting coefficients for the studied substrates

Material	Langmuir			Freundlich		
	R^2	q_{max} (mg g^{-1})	K_{ads} (L mg^{-1})	R^2	n	K ($\text{L}^n \text{mg}^{1-n} \text{g}^{-1}$)
Peat moss	0.85	22 ± 9	0.15 ± 0.09	0.98	0.86 ± 0.23	2.7 ± 0.2
Compost	0.98	8.8 ± 2.8	0.13 ± 0.07	0.98	0.57 ± 0.07	1.1 ± 0.1
HCl-treated algae	0.65	6.9 ± 5.0	0.03 ± 0.03	0.97	0.68 ± 0.20	0.27 ± 0.15
Wood ash	0.96	3.9 ± 1.4	0.04 ± 0.02	0.99	0.58 ± 0.07	0.24 ± 0.03
Algae	-	-	-	0.88	0.97 ± 0.48	0.05 ± 0.04
Maple sawdust	0.97	3.8 ± 0.9	0.03 ± 0.02	0.98	0.62 ± 0.15	0.21 ± 0.11

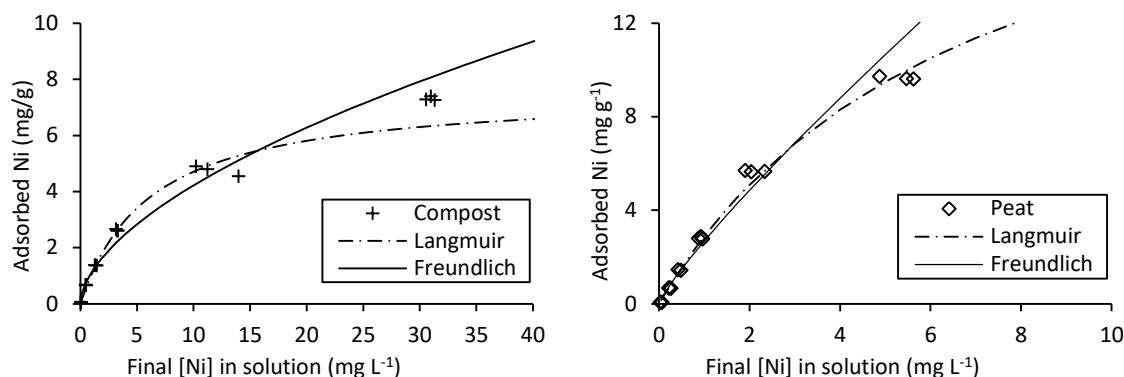


Figure 3.3 Compost and peat adsorption isotherms with Langmuir and Freundlich model fits.

Langmuir model parameters derived from nickel adsorption studies onto organic materials similar to the ones used in this study can be found in the literature (Table 3.5, Supplementary Material). The reported $q_{\max}$ values vary within one to two orders of magnitude of each other. These expected discrepancies may originate from the provenance or preparation of the tested organic materials as well as differences in experimental conditions. According to the published $q_{\max}$ values, brown algae display some of the highest nickel adsorption capacities. The highest values were obtained with brown algae of much smaller particle size (<0.5mm) than used in our experiments (<5mm). In contrast, under our experimental conditions, the adsorption capacities of the investigated substrates increased in the following order: sawdust/wood ash, HCl-algae, compost, and peat. This illustrates why different low-cost sorbent materials need to be compared under identical field-relevant experimental conditions.

During the adsorption experiments, pH was adjusted to 7.0 during a 24h pre-equilibration period and was then allowed to drift after the addition of nickel. It varied between the beginning (full symbols) and the end (empty symbols) of the experiments for all substrates except wood ash, for which the pH of all reactors remained stable at 7.0 (Figure 3.11, Supplementary Material). For the other substrates, a decrease of up to 1 pH unit was observed in most reactors. For the algae and HCl-algae, the pH also decreased in the nickel-free control vessel, likely due to an incomplete pH equilibration prior to the beginning of the experiment. For sawdust, peat and compost, the pH decrease was proportional to the initial nickel concentration and could be interpreted as resulting from an exchange between H^+ and Ni^{2+} ions on the solid surfaces.

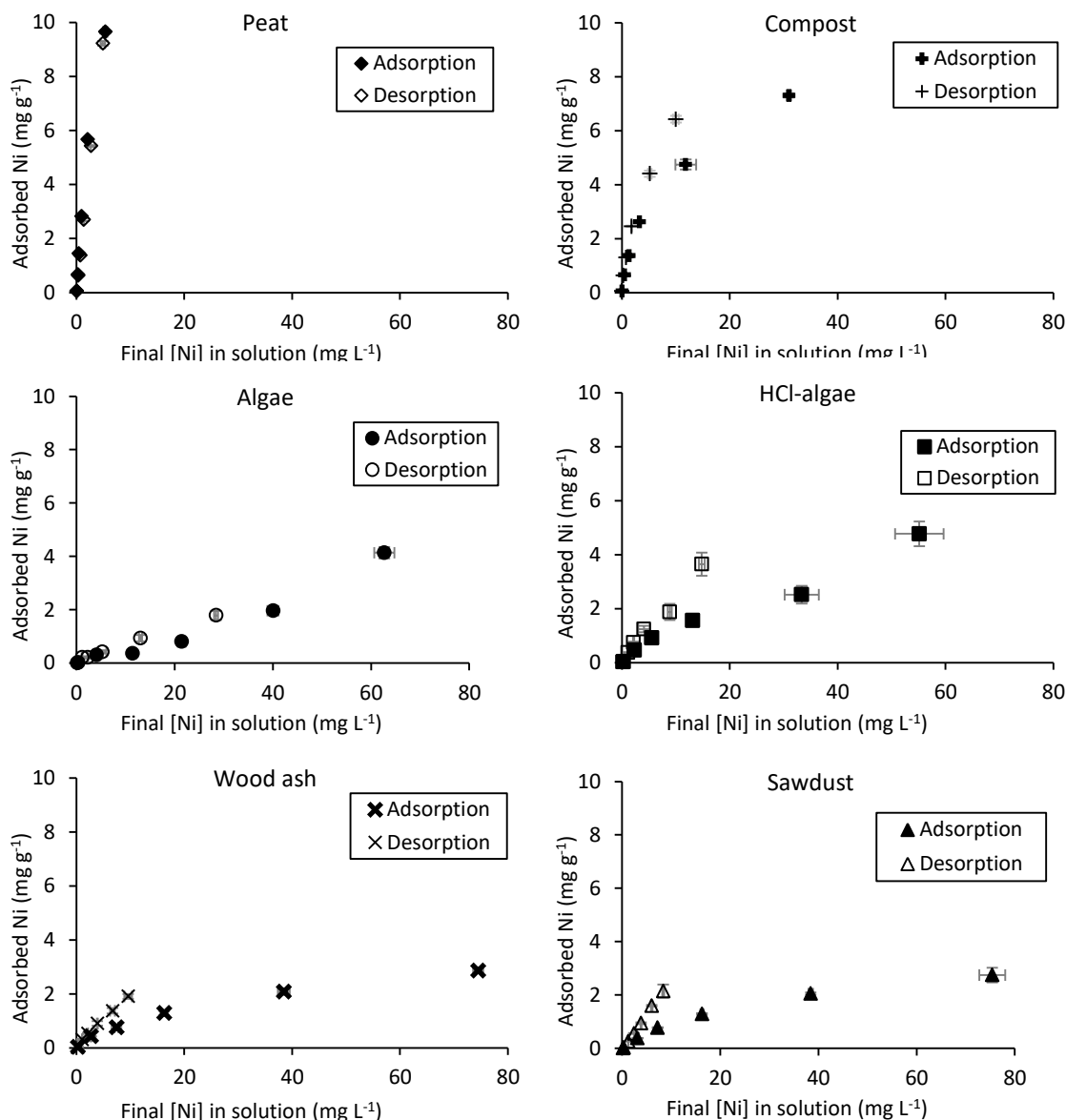


Figure 3.4 Adsorption and desorption isotherms. Results are presented as average values from triplicate reactors, with error bars representing one standard deviation from the mean.

The amount of nickel released during the desorption experiments varied amongst the different substrates (Figure 3.4). Desorption results show that adsorption was not reversible and that peat and compost adsorbed and retained more nickel than the other substrates. They also show that more nickel was retained by the HCl-algae than the untreated algae and that sawdust, wood ash and HCl-algae displayed a similar hysteresis upon desorption yielding linear isotherms.

3.3.6 Organic materials properties

In terms of nickel adsorption capacity, retention capacity and adsorption kinetics, the performance of humified materials surpassed that of the other substrates tested in this study. None of the physicochemical properties of the five investigated organic substrates could have alone allowed us to predict this outcome (Table 3.1). Humified materials have lower specific surface areas than wood ash, and yet they adsorb more nickel because of their organic surface functional groups. Furthermore, their cation exchange capacities (CEC) are not the highest, implying that a material's capacity to adsorb and release sodium ions cannot predict its behaviour with regards to nickel ions. This being said, peat does possess the second highest CEC (124 meq 100 g^{-1}) after brown algae, and the CEC measurement for brown algae could be biased by the presence of sodium alginate, a water soluble component in the algae's cellular membrane. The point of zero charge (PZC) of peat (3.42) is the lowest suggesting a negative surface charge at circum-neutral pH, supporting the highest Ni adsorption capacity. Regarding compost, despite having a high PZC (7.68) and, therefore, a mean positive surface charge at circum-neutral pH, it displays a strong Ni adsorption capacity. This may be interpreted as evidence of chemical interactions with Ni, rather than electrostatic binding, most likely bidentate binding to carboxylic groups, consistent with the proton exchange (decrease in pH upon adsorption). Leaching of dissolved organic carbon also plays a role in the substrate's capacity to adsorb nickel. DOC forms soluble complexes with divalent nickel and reduces the concentration of free nickel ions in solution (Figure 3.5b, Supplementary Material). Therefore, as DOC increases in a given system, the amount of charged nickel species decreases, leading to less nickel adsorption. The humified materials who performed better, release much less DOC than the other investigated biosorbants (e.g., algae, sawdust), but they release more DOC than the wood ash.

3.4 Conclusion

The Ni adsorption and retention capacity of five low-cost organic materials was compared by conducting short-term batch experiments at pH 7.0 in 0.05M NaNO_3 . Results of adsorption and desorption kinetic experiments revealed that peat and compost adsorbed nickel more rapidly than the other substrates. A steady state was reached within 40 minutes in the presence of peat, whereas it took nearly 10 hours with compost, sawdust, algae and HCl-algae. For wood ash, a porous solid for which diffusional mass transfer is the expected rate-determining step, adsorption

kinetics were slower and steady state was not reached within 23 hours. More nickel was adsorbed by peat and compost during these experiments and desorption trials indicated that they released three to six times less nickel than the other substrates when exposed to a nickel-free solution. Peat and compost also displayed a higher adsorption capacity than the other substrates and, irrespective of the initial nickel concentrations tested, retained a higher percentage of the adsorbed nickel when exposed to nickel-free solutions. Whereas humified materials performed better than other materials under the experimental conditions of this study, other factors that affect metal sequestration need to be evaluated before moving on to long-term column experiments. These factors include the presence of competing ions, pH and the Ni retention capacity of the substrates over periods of several weeks.

3.5 Appendix A. Supplementary Material

Determination of wet: dry weight ratio for desorption kinetic experiments (Materials and methods)

Before the desorption kinetic experiment, the wet solid remaining in the 50 ml centrifuge tube at the end of the adsorption experiment was transferred to an empty 500 mL Erlenmeyer flask and its wet weight was determined by weighing the tube before and after this transfer. The wet solid was then used directly for the desorption experiment and the weight of the dry solid was never measured directly. In order to estimate the dry weight of the solid in desorption experiments, a pre-determined wet: dry weight ratio was used.

To determine this ratio, a distinct and identical experimental procedure simulating the adsorption kinetic experiment was conducted with all substrates in triplicate 500 mL Erlenmeyer flasks. The wet solids obtained at the end of the simulated adsorption phase were transferred from the 50 ml centrifuge tube into 125 mL pre-weighted Erlenmeyer flasks and the water contents were determined by drying at temperatures of 60-110°C, until constant weight was obtained. During this simulated experiment, triplicate wet weight and corresponding dry weight values were measured for each substrate and the mean wet: dry weight ratio was used to determine the dry weight of the solid in the 500 mL Erlenmeyer flasks during the real desorption experiment.

Determination of wet: dry weight ratio for desorption equilibration experiments (Materials and methods)

Before the desorption equilibration experiment, the wet solid remaining in the 50 ml centrifuge tube at the end of the adsorption experiment was weighted and used directly in the centrifuge tube for the desorption experiment. The dry weight of the solid in the centrifuge tube was never measured directly and a pre-determined wet: dry weight ratio was used instead to determine its value.

To determine this ratio, a distinct and identical experimental procedure simulating the adsorption equilibration experiment was conducted with all substrates in triplicate 50 ml centrifuge tubes. The water contents of the wet solids obtained at the end of the simulated adsorption phase were determined by drying the wet solid directly in the pre-weighted centrifuge tubes at a temperature of 60 °C for six to seven days. The mean wet: dry weight ratio measured during the simulated

experiment was used to determine the dry weight of the solid in the 50 ml centrifuge tube during the real desorption experiment.

Table 3.5 Compilation of Langmuir model parameters for nickel adsorption from the literature and measured in this study

Material	Description	pH	$q_{\max}$ (mg g ⁻¹)	K_{ads} (L mg ⁻¹)	Reference
Brown algae	<i>Ascophyllum nodosum</i> , washed (H ₂ O) and ground (0.105-0.295 mm)	3.5	70	1.26	Leusch et al. (1997)
Brown algae	<i>Ascophyllum nodosum</i> , washed (H ₂ O) and ground	6	136	0.56	Holan and Volesky (1994)
Brown algae	<i>Ascophyllum nodosum</i> , washed (H ₂ O) and ground (< 0.5 mm)	6	43.3	0.13	Romera et al. (2007)
Brown algae	<i>Ascophyllum nodosum</i> , crushed (< 5 mm) and washed (0.1 mol L ⁻¹ HCL)	6.6-7.2	6.9	0.04	This study
Sawdust	Walnut sawdust, washed (H ₂ O) and ground	unadjusted	3.29	0.01	Bulut and Tez (2007)
Sawdust	Maple sawdust, untreated	unadjusted	0.27	0.69	Calculated from the work of Shukla et al. (2005)
Sawdust	Maple sawdust, untreated	6.3-7.1	3.8	0.03	This study
Wood ash	80% coniferous and 20% hardwood chips pyrolised (450°C), crushed (< 2mm)	7.4	0.46	0.14	Calculated from the work of Rees et al. (2014)
Wood ash	Pyrolised wood from Kirkland Lake biorefinery	7-7.1	3.9	0.04	This study
Compost	Pine bark compost, ground (<2mm)	unadjusted	0.7	0.021	Gichangi et al. (2012)
Compost	Olive tree pruning compost	5	10.53	0.015	Anastopoulos et al. (2013)
Compost	Municipal green waste compost (<5mm)	6.7-7	8.8	0.13	This study
Peat	Commercial sphagnum peat moss from Great Britain (<1.18mm)	7	9.18	4.85	Ho et al. (1995)
Peat	Sphagnum peat moss from New Zealand (0.5-0.71 mm)	4.5	9.7	1 x 10 ⁻⁴	Calculated from the work of Ho et al. (2002)
Peat	Mechanically excavated and refined peat from Poland (<0.4mm)	5	61.27	0.015	(Bartczak et al. 2018)
Peat	Commercial sphagnum peat moss from Canada (<5mm)	6.3-7.4	22	0.15	This study

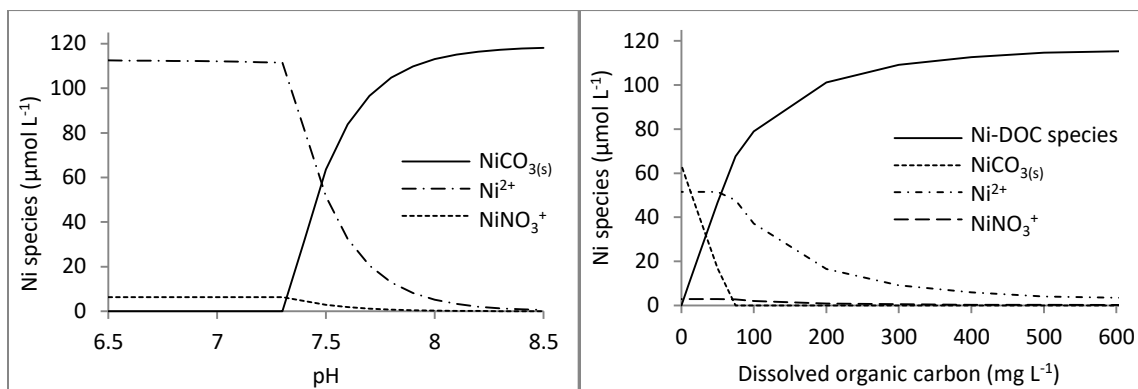


Figure 3.5 Model results for an open ($p\text{CO}_2 = 385$ ppm) 0.05M NaNO_3 system with $[\text{Ni}]_{\text{tot}} = 7.0$ mg L^{-1} or $119 \mu\text{mol L}^{-1}$. Species with concentrations below $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ are not presented. (A) Nickel speciation as a function of pH, in the absence of DOC. (B) Nickel speciation as a function of DOC concentration at pH=7.5.

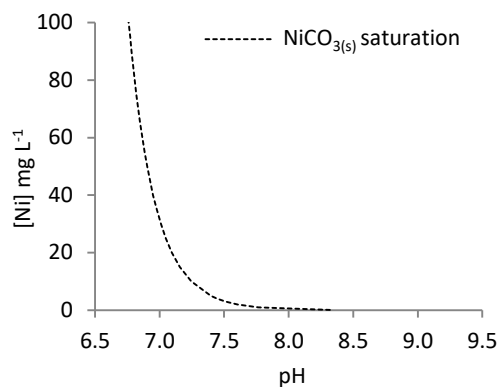


Figure 3.6 Saturation with respect to $\text{NiCO}_{3(s)}$ as a function of pH in an open ($p\text{CO}_2 = 385$ ppm) 0.05M NaNO_3 system, in the absence of DOC.

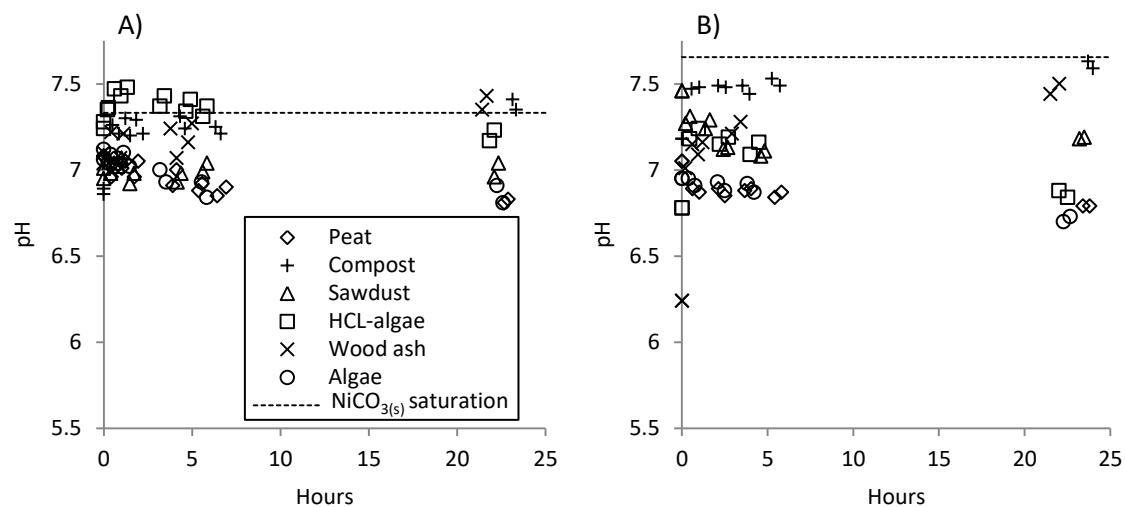


Figure 3.7 Temporal evolution of pH during the kinetic adsorption (A) and desorption (B) experiments.

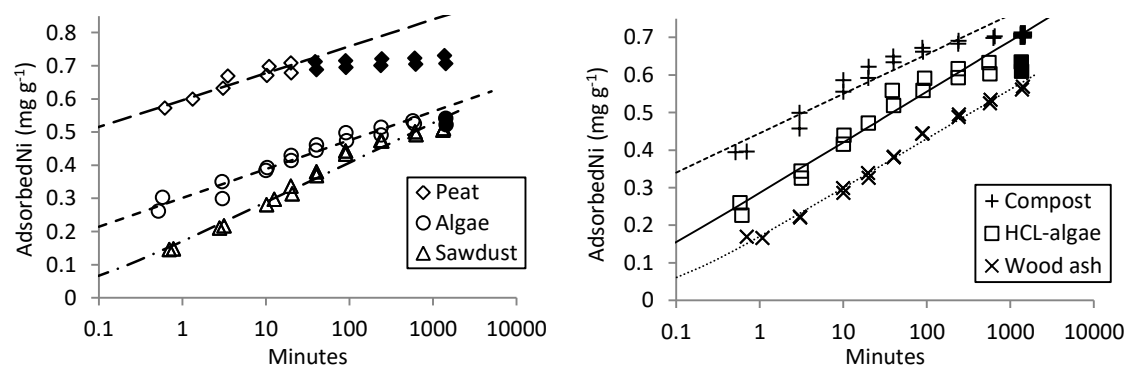


Figure 3.8 Adsorbed nickel concentrations as a function of time and Elovich model fits. Empty symbols identify data used for model fitting.

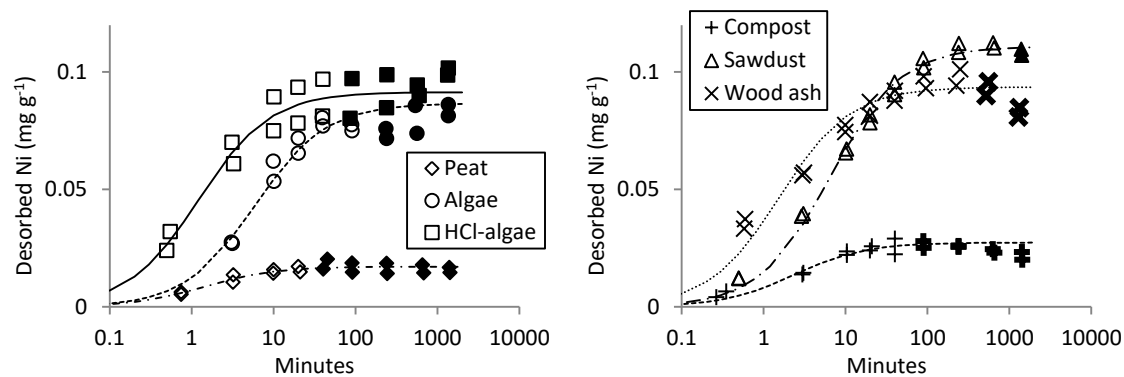


Figure 3.9 Desorbed nickel concentrations during desorption experiment with pseudo-second order model fit. Empty symbols identify data used for model fitting.

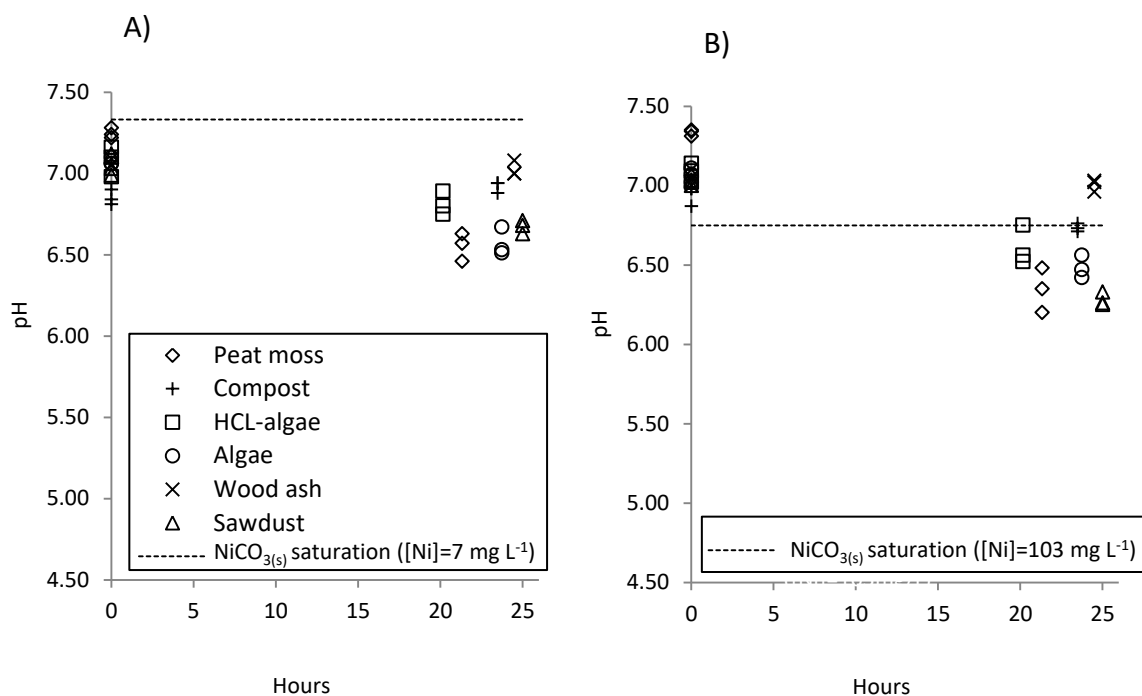


Figure 3.10 Initial and final pH values during adsorption equilibration experiment, for (A) samples with initial [Ni] = 7 mg L⁻¹ (119 μmol L⁻¹) and (B) samples with initial [Ni] = 103 mg L⁻¹ (1750 μmol L⁻¹).

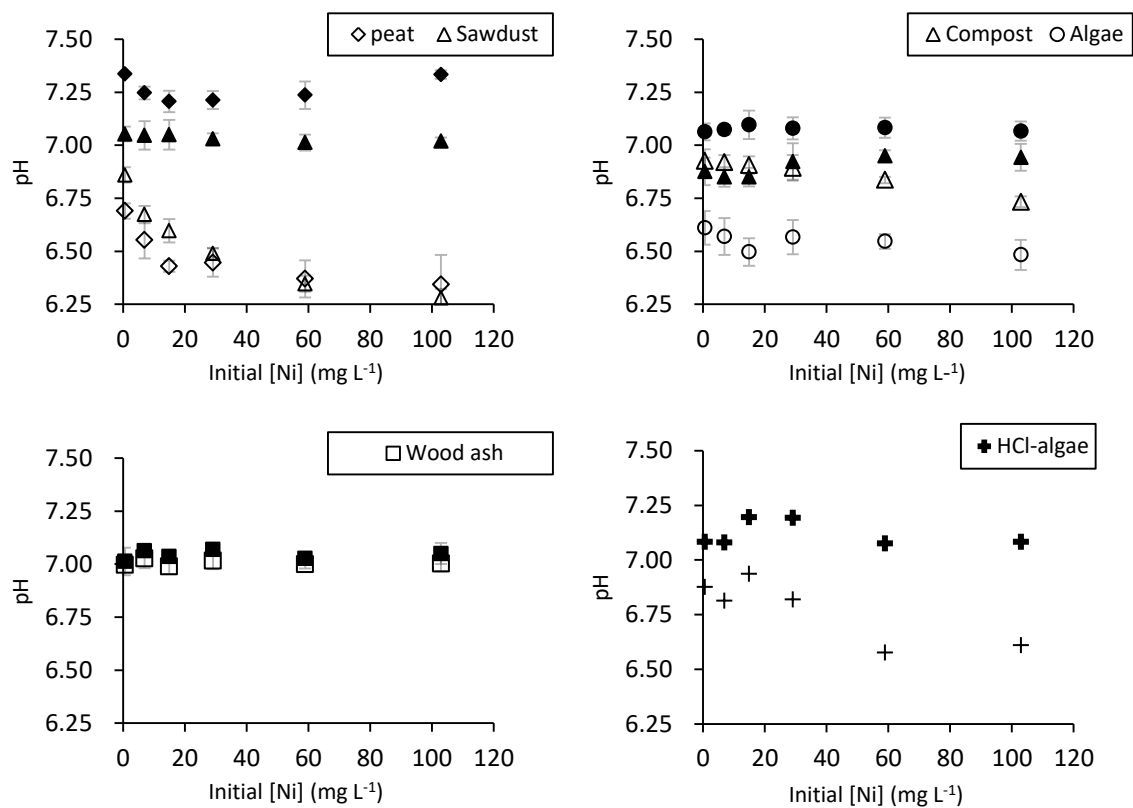


Figure 3.11 Initial (full symbols) and final (empty symbols) pH during adsorption equilibration experiments as a function of initial nickel concentration.

3.6 References

- Allison J, Brown D, Novo-Gardac K (2011) MINTEQA2/PRODEFA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: version 3.0 user's manual
- APHA (2005) Standard methods for the examination of water and wastewater. 21st edn. American Public Health Association, Washington, DC
- Arán D, Antelo J, Lodeiro P, Macías F, Fiol S (2017) Use of waste-derived biochar to remove copper from aqueous solution in a continuous-flow system *Ind Eng Chem Res* 56:12755-12762 doi:10.1021/acs.iecr.7b03056
- Bakatula EN, Richard D, Neculita CM, Zagury GJ (2018) Determination of point of zero charge of natural organic materials *Environ Sci Pollut R* 25:7823-7833 doi:10.1007/s11356-017-1115-7
- Blanchard G, Maunaye M, Martin G (1984) Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites *Water Res* 18:1501-1507
- Brunauer S, Emmett PH, Teller E (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers *J Am Chem Soc* 60:309-319
- Calugaru IL, Neculita C-M, Genty T, Zagury GJ (2018) Metals and metalloids treatment in contaminated neutral effluents using modified materials *J Environ Manage* 212:142-159 doi:10.1016/j.jenvman.2018.02.002
- CEAEQ (2013) Détermination du carbone et du soufre: méthode par combustion et dosage par spectrophotométrie infrarouge, MA.310-CS 1.0.
<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA310CS10.pdf>. Accessed 2019-06-18 2019
- Das N, Vimala R, Karthika P (2008) Biosorption of heavy metals - An overview *Indian J Biotechnol* 7:159-169
- Davis TA, Volesky B, Mucci A (2003) A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae *Water Res* 37:4311-4330 doi:10.1016/S0043-1354(03)00293-8
- Fourest E, Volesky B (1996) Contribution of sulfonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of *Sargassum fluitans* *Environ Sci Technol* 30:277-282 doi:DOI 10.1021/es950315s
- Freundlich H (1907) Über die adsorption in lösungen *Zeitschrift für physikalische Chemie* 57:385-470
- Gustafsson JP (2016) Visual MINTEQ ver. 3.0

- Guthrie JW et al. (2005) Complexation of Ni, Cu, Zn, and Cd by DOC in some metal-impacted freshwater lakes: a comparison of approaches using electrochemical determination of free-metal-ion and labile complexes and a computer speciation model, WHAM V and VI *Anal Chim Acta* 528:205-218 doi:10.1016/j.aca.2004.10.003
- Ho Y-S (1995) Adsorption of heavy metals from waste streams by peat. University of Brimingham
- Iakovleva E, Sillanpaa M (2013) The use of low-cost adsorbents for wastewater purification in mining industries *Environ Sci Pollut R* 20:7878-7899 doi:10.1007/s11356-013-1546-8
- Inglezakis VJ, Fyrrillas MM, Park J (2019) Variable diffusivity homogeneous surface diffusion model and analysis of merits and fallacies of simplified adsorption kinetics equations *J Hazard Mater* 367:224-245 doi:10.1016/j.jhazmat.2018.12.023
- Lagergren S (1898) About the theory of so-called adsorption of soluble substances *Sven Vetenskapsakad Handlingar* 24:1-39
- Langmuir I (1918) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum *J Am Chem Soc* 40:1361-1403
- Mandal R, Hassan NM, Murimboh J, Chakrabarti CL, Back MH, Rahayu U, Lean DRS (2002) Chemical speciation and toxicity of nickel species in natural waters from the Sudbury area (Canada) *Environ Sci Technol* 36:1477-1484 doi:10.1021/es015622e
- McLean JE, Bledsoe BE (1992) Behavior of Metals in Soils. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC
- McLintock IS (1967) The Elovich equation in chemisorption kinetics 216:1204-1205
- MDDELCC (2012) Directive 019 sur l'industrie minière. Ministère du Développement Durable, Environnement et Lutte contre les Changements Climatiques du Québec.
http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/milieu_ind/directive019/. Accessed 2019-06-18
- Mohan D, Sarswat A, Ok YS, Pittman Jr CU (2014) Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent—a critical review *Bioresource technology* 160:191-202 doi:10.1016/j.biortech.2014.01.120
- Rees F, Simonnot MO, Morel JL (2014) Short-term effects of biochar on soil heavy metal mobility are controlled by intra-particle diffusion and soil pH increase *Eur J Soil Sci* 65:149-161 doi:10.1111/ejss.12107

- Roginsky S.Z., Zeldovich J. (1934) The catalytic oxidation of carbon monoxide on manganese dioxide *Acta Phys Chem USSR* 1:554
- Stokes P (1988) Nickel in Aquatic systems. In: Sigel H, Sigel, A. (ed) *Metal ions in biological systems: Nickel and its role in biology*, vol 23. Marcel Dekker, New York, pp 31-46
- Stumm W, Morgan J (1996) *Aquatic chemistry : chemical equilibria and rates in natural waters*. Environmental Science and Technology, 3rd edn. Wiley, New York; Toronto
- Tan KH (2014) *Humic matter in soil and the environment: Principles and controversies*. 2nd edn. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida
- Tan KL, Hameed BH (2017) Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 74:25-48 doi:10.1016/j.jtice.2017.01.024
- Tong X-j, Li J-y, Yuan J-h, Xu R-k (2011) Adsorption of Cu(II) by biochars generated from three crop straws *Chemical Engineering Journal* 172:828-834 doi:10.1016/j.cej.2011.06.069
- Tran HN, You S-J, Hosseini-Bandegharai A, Chao H-P (2017) Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review *Water Res* 120:88-116 doi:10.1016/j.watres.2017.04.014
- Uchimiya M, Wartelle LH, Klasson KT, Fortier CA, Lima IM (2011) Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil *J Agr Food Chem* 59:2501-2510 doi:10.1021/jf104206c
- Wan Ngah WS, Hanafiah MAKM (2008) Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review *Bioresource Technology* 99:3935-3948 doi:10.1016/j.biortech.2007.06.011
- Westholm LJ, Repo E, Sillanpaa M (2014) Filter materials for metal removal from mine drainage-a review *Environ Sci Pollut R* 21:9109-9128 doi:10.1007/s11356-014-2903-y
- Xiao Y, Azaiez J, Hill JM (2018) Erroneous application of pseudo-second-order adsorption kinetics model: ignored assumptions and spurious correlations *Ind Eng Chem Res* 57:2705-2709
- Xu X, Cao X, Zhao L, Zhou H, Luo Q (2014) Interaction of organic and inorganic fractions of biochar with Pb(II) ion: further elucidation of mechanisms for Pb(II) removal by biochar *RSC Adv* 4:44930-44937 doi:10.1039/c4ra07303g

Xue HB, Jansen S, Prasch A, Sigg L (2001) Nickel speciation and complexation kinetics in freshwater by ligand exchange and DPCSV *Environ Sci Technol* 35:539-546
doi:10.1021/es0014638

CHAPITRE 4 ARTICLE 2: COMPARISON OF ORGANIC MATERIALS FOR THE PASSIVE TREATMENT OF SYNTHETIC NEUTRAL MINE DRAINAGE CONTAMINATED BY NICKEL: SHORT- AND MEDIUM- TERM BATCH EXPERIMENTS

Cet article est accepté pour publication dans la revue *Applied Geochemistry*.

Authors

Dominique Richard¹, Alfonso Mucci², Carmen Mihaela Neculita³, Gérald J. Zagury¹

¹ Research Institute on Mines and Environment (RIME), Department of Civil, Geological, and Mining Engineering, Polytechnique Montréal, Montréal (QC), Canada, H3C 3A7

² GEOTOP and Department of Earth and Planetary Sciences, McGill University, Montreal (QC), Canada, H3A 2A7

³ RIME, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), Rouyn-Noranda (QC), Canada, J9X 5E4

Abstract

This paper addresses the comparison of various low-cost organic materials for the passive treatment of circum-neutral pH contaminated mine water. First, the effectiveness of five organic materials to remove Ni from a contaminated neutral drainage (CND) was compared in short-term batch experiments (24 h) at various pH values. Second, based on results of the short-term experiments, two substrates (brown algae and sawdust) were eliminated and three (horticultural peat, compost, wood ash) were compared along with a new substrate (field-collected surface peat) in medium-term (56 days) batch experiments to treat CND. In these experiments, calcite was added to peat samples and all substrates performed equally well, sequestering over 97 % of the Ni. Chemical extractions revealed that Ni was more strongly bound to the horticultural peat-calcite (HD-peat-calcite) residue than to the field-collected peat-calcite (LT-peat-calcite) residue. Compost, because of its higher density, was identified as the most promising candidate for sorption-based fixed-bed column experiments. Nevertheless, wood ash should not be discarded as its alkaline properties favor nickel removal.

Keywords

Neutral mine drainage; nickel; sorption; chemical extractions; batch reactors; organic materials.

Acknowledgements

This study was funded by the NSERC (Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada) [grant no. 469489-14]; and the industrial partners of the RIME UQAT Polytechnique Montreal, including Agnico Eagle, Mine Canadian Malartic, Iamgold, Raglan Mine Glencore, and Rio Tinto. The first author also wishes to acknowledge support from the "Fonds de recherche Nature et technologies" (FQRNT) graduate scholarship program and from the "Fondation et alumni de Polytechnique Montréal" (Bourse Banque de Montréal).

4.1 Introduction

At mine sites, contaminated discharge water can be generated when water and air circulate through waste rock piles. Contaminated neutral drainage (CND) refers to an effluent with pH values ranging between 6 and 9 and with metal concentrations that exceed local regulatory discharge limits (Nordstrom et al. 2015). This type of drainage can occur when the acidity resulting from the oxidation of sulfide minerals is buffered by the presence of carbonate or silicate minerals in the gangue rock.

During mining operations, metal contaminated effluents are typically treated by active methods in water treatment plants. Ultimately, these techniques which are not acceptable for final rehabilitation of closed or abandoned mining sites in Quebec, Canada (MERN 2017), need to be replaced by passive methods, especially after cessation of operations. The implementation of gravity feed passive reactors is considered an efficient technology to treat mining effluents (Kefeni et al. 2017; Neculita et al. 2007). Metal capture mechanisms in these reactors are varied and can include sorption onto solid substrates as well as precipitation or co-precipitation of mineral phases such as (oxy)hydroxides, carbonates or sulfides (Neculita et al. 2008; Sheoran and Sheoran 2006; Skousen et al. 2017). The sequestration mechanisms in these reactors depend on many inter-related parameters such as the nature of the solid substrate in the reactor, the dissolved constituents that this substrate will generate, the Eh and pH conditions, the hydraulic residence time (HRT) and the composition of the incoming contaminated drainage. Generally, long HRTs, on the order of days, are needed to achieve bacterial sulfate reduction and sulfide precipitation in passive reactors designed for the treatment of acid mine drainage (AMD) and these passive bioreactors require voluminous treatment systems (Neculita et al. 2007; Skousen et al. 2017). Alternatively, less voluminous short HRT systems, designed to promote sorption or precipitation of oxidized species, may provide economical solutions to treat the typically lower metal and sulfate concentrations of CND, especially if low-cost or free materials such as waste materials or natural organic substrates are used. In these reactors, contact times of a few minutes to a few hours between the CND and the substrate may suffice to achieve the desired remediation level (Mayes et al. 2009; Nuttall and Younger 2000; Trumm and Pope 2015; Warrender et al. 2011). The main metal(loid) contaminants of CND are Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, U, Zn, As, Sb, and Se (Calugaru et al. 2018). Their concentrations in CND are variable and mostly

contingent on the mineralogy of each particular mine site. Apart from their distinct but relatively low potentially toxic metal content, CND is typically characterized by high concentrations of major cations (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) that originate from the dissolution of the gangue minerals.

Different approaches have been tested for the treatment of various types of CND. For Fe and Mn-rich effluents, methods that oxidize and/or increase the pH of the effluent to enhance Fe and Mn (oxy)hydroxide precipitation are generally used (de Repentigny et al. 2018; Sapsford and Williams 2009; Sung et al. 2015). Other metals in these effluents may also be removed by adsorption onto these newly formed (oxy)hydroxide phases (Trumm and Pope 2015). For low-Fe effluents, two approaches are commonly applied for the sequestration of divalent metals. These can either be removed by adsorption onto adsorbent materials or by increasing the pH of the effluent to promote their precipitation or co-precipitation as carbonates or hydroxides (Mayes et al. 2009; Nuttall and Younger 2000; Warrender et al. 2011). In some cases, both mechanisms can occur simultaneously such as when alkaline sorbent materials like wood or fly ash (Calugaru et al. 2017; Warrender et al. 2011) or mixed materials such as pelletized hydrous ferric oxide in Portland cement are used (Mayes et al. 2009).

The financial cost of transporting materials to remote mining sites can be substantial and thus substrates in the present study were selected for their sorption properties and potential local availability to eastern Canadian mining sites. In the first part of the study, the Ni sorption capacities of five organic materials were compared by conducting short-term (24h) batch experiments in synthetic CND under varying pH conditions (pH 6, 7, 8, and natural pH of the substrate). The objectives were to evaluate the effect of pH and solution composition on Ni uptake and to present the criteria used for the selection of materials for the subsequent medium-term batch experiments. For this evaluation, the results of a previous study (Richard et al. 2020a) in which the material's sorption kinetics and isotherms had been evaluated at fixed pH (7) and in the absence of competing ions were used, and geochemical modeling was performed. In the second part of the study, four substrates (horticultural peat, field-collected peat, compost, and wood ash) were compared in medium-term (56 days) batch experiments. The objectives were to evaluate their Ni sequestration efficiency and uptake kinetics, verify whether their degradation would affect their Ni retention capacity, and assess the potential mobility of Ni in the spent materials. Selection criteria for future long-term testing in column experiments (not presented here) were also discussed.

4.2 Materials and methods

4.2.1 Synthetic CND preparation and equipment

The composition of the CND used in this study was inspired from a Lac Tio mine effluent, a low-Fe Ni-contaminated drainage originating from the waste piles of a massive ilmenite deposit located near Havre-Saint-Pierre (Québec, Canada)(Plante et al. 2010). The field-measured pH of this effluent is generally between 6.5 and 7.8 and Ni concentrations vary, occasionally exceeding the local provincial regulation (0.5 mg/L and 1 mg/L mean monthly and maximum acceptable concentrations, respectively) if not treated. The synthetic CND for the short- (CND_{ST}) and medium-term (CND_{MT}) batch experiments were prepared based on the composition of a grab mine effluent sample (Table 4.1 presents the initial compositions for these solutions). The only difference between the protocols followed to make the two synthetic CND solutions was that CND_{ST} did not initially contain Ni whereas CND_{MT} did. This is because the pH needed to be adjusted in CND_{ST} prior to the addition of Ni for short-term experiments in order to prevent, as much as possible, the pH adjustment phase and associated reactions from interfering with Ni sorption. The initial Ni concentration used for short- and medium-term batch experiments (7.45 mg/L) was much higher than measured in the field and it was chosen as a worst-case scenario as well as to ensure analytical detection for all measurements. As trace metals preferentially fill specific adsorption sites over the major cations (McLean and Bledsoe 1992), the Zn, Co and Mn concentrations in the synthetic CNDs were proportionally increased along with the Ni concentration to maintain their relative roles as competitive ions. The synthetic CNDs were prepared in deionized water with sulfate and chloride salts of ACS grade or better, filtered through a 0.45 µm Millipore MCE membrane, and stored at room temperature in a closed 4 L HDPE container for no more than two weeks prior to the experiments. Four separate batches of stock solution were used in short-term experiments and one was used in medium-term experiments. Stock solutions were analyzed regularly throughout their period of use.

pH measurements were carried out with a pH meter (model Orion Star A211 benchtop, ThermoScientific) using a combination glass electrode (model Orion 9156BNWP, ThermoScientific). The electrode was calibrated against three NIST-traceable buffer solutions of pH 4.01, 7.00, and 10.00 at 25 °C. The total alkalinity (endpoint pH 4.5) was measured by colorimetry using a dilute sulfuric acid solution and a bromocresol green-methyl red indicator

(LaMotte 4533-DR; MDL of 4 mg/L eq. CaCO_3). The cation concentrations (Table 4.1) were determined by flame atomic absorption spectrometry (AAS; Perkin-Elmer AAnalyst-200). Calibration curves were built by sequential dilution of AAS standard (~1000 ppm) solutions (Perkin-Elmer) and the reproducibility of the measurements was better than 2 %, based on replicate analyses of these solutions. The anion concentrations (Table 4.1) were measured by different methods during short- and medium-term batch experiments. During the short-term experiments, sulfate concentrations were determined with a Jenway 6300 spectrophotometer using the turbidimetric method 4500- SO_4^{2-} (APHA 2005), whereas chloride ion concentrations were quantified using Hach QuanTab® test strips (MDL 30 mg/L, uncertainty 13 mg/L). In the medium-term batch experiments, anion concentrations were determined by ion chromatography (model Thermo Scientific ICS 5000 AS-DP DIONEX). Calibration curves were prepared using diluted mono- and multi-element(s) standard solutions (Hach and Thermo Fisher) and anions were detected by conductivity after being separated in an As18-4 micron column (Thermo Scientific (DIONEX)) with a KOH eluent. The reproducibility of the measurements was better than 2 %, based on replicate analyses of a CND_{MT} solution.

Table 4.1 Composition of an unfiltered field sample and the synthetic CND solutions used in short- and medium-term batch experiments

Parameter	Lac Tio mine field sample ¹		Synthetic CND			Source	
	Value	DL	CND _{ST} ³	CND _{MT} ⁴	DL		
Ca (mg/L)	251	0.02	240 ± 8	244 ± 15	-	CaSO ₄ · 2H ₂ O	
Mg (mg/L)	64	0.01	65 ± 3	67± 3	-	MgSO ₄ · 7H ₂ O	
Na (mg/L)	66	0.035	61 ± 11	76 ± 3	-	NaCl, NaNO ₃ , Na ₂ SO ₄	
K (mg/L)	4.6	0.2	4.4 ± 0.6	4.2 ± 0.5	-	K ₂ SO ₄	
Ni (mg/L)	2.29	0.001	0	7.69±0.47	0.01	NiSO ₄	
Zn (mg/L)	0.55	0.007	1.78 ± 0.04	1.74 ± 0.06	0.01	ZnSO ₄ · 7H ₂ O	
Mn (mg/L)	0.37	0.001	0.91 ± 0.20	1.08 ± 0.07	0.01	MnSO ₄ · H ₂ O	
Co (mg/L)	0.59	0.0003	2.29 ± 0.35	2.15 ± 0.04	0.01	CoCl ₂ · 6H ₂ O	
				DL _{ST} ⁵	DL _{MT}		
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	897	0.5	901 ± 18	960 ± 1	1.3	0.2	Ca, Mg, Na, K, Zn and Mn sulfates
Cl ⁻ (mg/L)	84	1	77 ± 4	89 ± 2	30	0.5	NaCl
NO ₃ ⁻ (mg/L)	1.92	0.02	-	1.8	-	0.2	NaNO ₃
pH	7.25	- ²	7.17 ± 0.10	7.26	-	-	NaHCO ₃ , CO ₂
Alk.(mg/L CaCO ₃)	46	-	12 ± 4	12 ± 4	-	-	-

¹ Measurements were done at Exova Group Laboratory. Anions were measured by ion chromatography according to MA. 300 – Ions 1.3 and MA. 303-Anions, cations by ICP-MS according to MA. 200-Mét 1.2 and alkalinity by titration to 4.5 according to method MA 315 – Alc-Acl 1.0 (CEAEQ 2019). ² Hyphens indicate that the values are not available. ³ Results are expressed as mean ± standard deviation using n = 9 (ions) and n=17 (pH). ⁴ Results are expressed as mean ± standard deviation using n = 3 (cations) and n=2 (SO₄²⁻ and Cl⁻). ⁵ Anions were determined by different methods in CND_{ST} and CND_{MT}, see text for details.

4.2.2 Organic substrates for short- and medium-term batch experiments

The five substrates used in the short-term experiments were: 1) cold-water brown algae, *Ascophyllum nodosum* (ASCO-PURE kelp), provided by Organic Ocean Inc. (Rimouski, Quebec), sieved to less than 5 mm; 2) horticultural sphagnum peat moss (HD-peat), purchased from a local retailer (Home Depot, Montreal), sieved to less than 5 mm; 3) compost, produced from green wastes by the City of Montreal, sieved to less than 5 mm; 4) maple sawdust (particles < 5 mm), provided by P.W.I. Industries (Saint-Hyacinthe, Quebec); 5) wood ash (a mixture of bottom and fly ash, particles < 5 mm), provided by Wood Ash Industries (Kirkland Lake, Ontario). Three of these substrates (compost, wood ash, and HD-peat) were used in the medium-term batch experiment, along with a second field-collected surface sphagnum peat moss (LT-peat). The LT-peat was collected with a shovel near the Lac Tio mine site and manually crumbled. LT-peat fibers measured less than 1 cm (see Online Resource 1 – Figure 4.9). All substrates were air-dried and kept at room temperature in plastic containers.

The physico-chemical characteristics of the six materials used in this study are presented in Table 4.2. The water content of each solid substrate was determined prior to the adsorption experiments by drying 5-10 g of substrate at 60 °C until constant weight was obtained. The pH of a slurry of each substrate (2g substrate: 100mL deionized water) was measured after mixing thoroughly and letting stand for 1 h. The specific surface areas (SSA) of the substrates were measured with a Micromeritics Gemini III 2375 surface analyzer using the N₂-BET method PE2 AM-05 (Brunauer et al. 1938). The $q_{\max}$ parameter, an empirical value linked to the maximal sorption capacity of substrates under field relevant conditions, was obtained by fitting the Langmuir equation to the results of a short-term (20 h) Ni isotherm experiment in 0.05M NaNO₃ at pH 7 (Richard et al. 2020a). Initial Ni concentrations in this experiment were: 0.6, 7, 15, 29, 59 and 103 mg/L. The total carbon (C_{TOT}) as well as the total organic and graphitic carbon (C_{org+g}) content of the substrates were measured by combustion at 1400 °C with an induction furnace (model CS744, LECO Corporation) according to method MA. 310-CS 1.0 (CEAEQ 2013). The reproducibility of the measurements was better than 2 %, based on replicate analyses of a standard reference material (MRG1) and the detection limit was 0.1 %. The C_{org+g} sample was prepared by dissolving the solid inorganic carbon for at least one hour in a 50 % v/v HCl solution, filtering and analyzing the residual solid. Dissolved organic carbon (DOC) was

analyzed on filtered (0.45 μm) extracts of slurries (20 g substrate (wet weight): 200 mL deionized water) shaken for 2 h with a rotary agitator (150 RPM) at room temperature. The DOC was determined at 680 °C using a DOHRMAN model DC-190 TOC analyzer, according to Standard Method 5310 B (APHA 2005). The reproducibility of the measurements was better than 2 %, based on replicate analyses of diluted TOC standard solutions (Hach), and the detection limit was 1 mg/L.

Table 4.2 Physico-chemical characteristics of substrates used in sorption experiments

	Water content (% w/w)	pH	SSA (m^2/g)	q_{max} (mg/g)	C_{TOT} (% w/w dry wt.)	$C_{\text{org+g}}$ (% w/w dry wt.)	DOC – water extract (mg/L)
Algae ¹	8.9 $\pm$ 1.6	5.47 $\pm$ 0.21	0.17	- ³	34.9 $\pm$ 0.1	26.1 $\pm$ 0.4	5680 $\pm$ 160
Sawdust ¹	5.0 $\pm$ 0.5	4.68 $\pm$ 0.36	0.91	3.8 $\pm$ 0.9	50.1 $\pm$ 0.4	49.3 $\pm$ 1.6	669 $\pm$ 6
Wood ash ¹	2.8 $\pm$ 0.7	9.32 $\pm$ 0.37	45.9	3.9 $\pm$ 1.4	19.9 $\pm$ 2.2	18.6 $\pm$ 2.3	6.36 $\pm$ 0.81
Compost ¹	3.9 $\pm$ 0.3	7.30 $\pm$ 0.25	3.24	8.8 $\pm$ 2.8	17.3 $\pm$ 4.3	15.2 $\pm$ 0.6	79.5 $\pm$ 1.9
HD-peat ¹	11.4 $\pm$ 0.7	5.06 $\pm$ 0.39	1.43	22 $\pm$ 9	53.4 $\pm$ 0.0	53.3 $\pm$ 1.0	132 $\pm$ 7
LT-peat ²	11.2 $\pm$ 0.4	3.94 $\pm$ 0.27	1.52	- ⁴	47.3 $\pm$ 1.0	43.5 $\pm$ 1.1	172 $\pm$ 7

¹Results are expressed as mean $\pm$ standard deviation using n = 4 (water content), n=3 (pH, CEC), n=2 (C_{TOT} , $C_{\text{org+g}}$), n=6 (DOC). ²Results are expressed as mean $\pm$ standard deviation using n= 3 (pH, CEC) and n=2 (water content, C_{TOT} , $C_{\text{org+g}}$, DOC). ³ q_{max} parameter was not obtained with algae results as they did not form a curvilinear trend. ⁴ Not tested.

4.2.3 Short-term batch experiments

For short-term experiments, 2 g (dry weight) of substrate and 200 mL of CND_{ST} were stirred (150 RPM) at room temperature ($22.4 \pm 1.2^\circ\text{C}$) on a MaxQ-2000 orbital shaker (ThermoScientific). Experiments were conducted in duplicate reactors (500 mL Erlenmeyers) and flask openings were loosely covered with aluminum foil to limit evaporation. During the first 24-hour pH adjustment period, pH was either allowed to drift or adjusted to values of 6.0 ± 0.2 , 7.0 ± 0.2 or 8.0 ± 0.2 using dilute H_2SO_4 and NaOH solutions. In total, eighteen experiments were conducted using thirty six reactors (see online resource 1 for details – Table 4.6, Figure 4.7). After the pH adjustment period, of the substrate with the CND_{ST} , Ni sorption assessment was initiated by adding 0.145 mL of a 27.1 g/L (0.175 M) NiSO_4 solution to each reactor to obtain an initial dissolved Ni concentration of 7.45 mg/L (127 μM). At various time intervals over the next 24-hour period, nine 6mL aliquots of the slurry were collected (see online resource 1 for details – Figure 4.7). The samples were immediately filtered through 0.45 μm PVDF syringe filters, stored at 4 $^\circ\text{C}$ and analyzed for Ni within 14 days.

4.2.4 Medium-term batch experiments

For medium-term experiments, 3 g (dry weight) of substrate and 300 mL of CND_{MT} were stirred (150 RPM) at room temperature ($21.4 \pm 1.0^\circ\text{C}$). These experimental conditions provided sufficient solution for analysis while maintaining the same solid: solution ratio as the one used in short-term batch experiments. The solids in HD-peat and LT-peat reactors (500 mL Erlenmeyers) were amended with 0.6 g of calcium carbonate (ACS reagent grade) to raise their pH to circum-neutral values. Each experiment was conducted in duplicate reactors and flask openings were sealed by plastic foam stoppers covered with aluminum foil to limit evaporation. A third reactor (sacrificial triplicate reactor) was prepared and stirred in the same manner and sampled at 21 days to measure the parameters used in geochemical modeling. At this sampling time, a steady-state was expected to have been reached with regards to most parameters. In total, four experiments were conducted using twelve reactors (see online resource 1 – Table 4.6 for details). The first two duplicate reactors were sampled by withdrawing eight 12 mL aliquots of the slurry at intervals of 2 to 14 days over 56 days (see online resource 1 –Figure 4.7 for details), a duration chosen to verify whether the degradation of the substrates would affect their Ni retention capacity over a longer time period. The samples were immediately filtered through 0.45 μm PVDF syringe filters

and divided into sub-samples for Ni, sulfate, DOC and chemical oxygen demand (COD) analyses. The COD was determined within a few hours of sampling using a Hach, model DR6000 spectrophotometer, according to standard method 5220 D (APHA 2005). The reproducibility of the measurements was 3 %, based on replicate analyses of diluted standard solutions (Hach), and the detection limit was 3 mg/L. The Ni, sulfate and DOC samples were stored at 4 °C and analyzed within one week (Ni, SO_4^{2-}) or three weeks (DOC). The sacrificial triplicate reactors were sampled by withdrawing 80 mL aliquots of the liquid. The samples were immediately filtered through 0.45 μm PVDF syringe filters and divided into sub-samples in order to measure alkalinity, anions (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , F^- , Br^-) and dissolved metal concentrations. Alkalinity was measured immediately whereas other samples were stored at 4 °C and analyzed within one week. Dissolved metals were measured at Maxaam Analytics Inc. laboratories by ICP-MS according to method MA.200-Mét. 1.2 (CEAEQ 2019). The pH and oxidation-reduction potential (ORP) were measured directly in all reactors at $t = 24$ h and at each sampling time. The ORP was measured using a double-junction Pt-tip Ag/AgCl electrode (model Cole-Parmer GH-59001-77) and potentiometer (model Orion Star A211 benchtop, ThermoScientific). The electrode response was calibrated with an ORP standard solution (Orion, ThermoScientific) and ORP readings are reported in millivolts (mV) with respect to the Standard Hydrogen Electrode (Eh). At the end of the batch experiment, 150 mL of the liquid was decanted from each reactor and the solid and remaining liquid were transferred to a 50 mL polypropylene tube and centrifuged at $10000 \times g$ for 10 minutes (Heraeus Megafuge 8 ThermoScientific). The remaining liquid was removed from the tube and the solids were used in subsequent Ni mobility experiments. The concentrations, q_t (mg g^{-1}), and percentages of Ni sequestered by the solid at each sampling point were calculated using Eq. 4.1 and Eq. 4.2:

$$q_t = \frac{[\text{Ni}]_{\text{diss}_0} \times V_0 - [\text{Ni}]_{\text{diss}_t} \times V_t}{m} \quad (4.1)$$

$$\% \text{ sequestered} = \frac{[\text{Ni}]_{\text{diss}_0} \times V_0 - [\text{Ni}]_{\text{diss}_t} \times V_t}{[\text{Ni}]_{\text{diss}_0} \times V_0} \times 100 \quad (4.2)$$

where V_0 , V_t are the volumes of liquid (L) in the reactor at the start of the experiment (time = 0) and at each sampling point (time = t) and m is the mass of the solid (g). $[\text{Ni}]_{\text{diss}_0}$ and $[\text{Ni}]_{\text{diss}_t}$ are the dissolved Ni concentrations (mg/L) at time = 0 (7.45 mg/L) and time = t .

4.2.5 Chemical extractions following sequestration on solid substrates and precipitates

The potential mobility of Ni sequestered on the substrates was evaluated immediately after the medium-term batch experiments by applying 1) a sequential extraction procedure (SEP) on the reacted solids from one of the duplicate batch reactors (R1) and 2) a synthetic precipitation leaching procedure (SPLP) on the reacted solids from the other batch reactor (R2). The wet solid from each reactor was divided in three equal parts of approximately 1 g (dry weight) and placed in pre-weighted centrifuge tubes (polypropylene copolymer tubes for the SEP and polypropylene tubes for the SPLP). One tube (C) from each set was dried at 60 °C until constant weight was obtained to determine the water content of the solid while the other two tubes (A & B) were used as duplicates during the experimental procedures. For the SPLP, method 1312 (US-EPA 1994) was applied. Briefly, 20 mL of a pH 4.2 dilute (60:40) H₂SO₄-HNO₃ solution was added to the tubes and they were shaken for 18h at on a wrist-action shaker (Boekel Scientific, model 401000). Tubes were then centrifuged at 10000 x g for 10 minutes and the supernatant extracting solutions were removed, filtered through 0.45 µm PVDF syringe filters and analyzed for their Ni content. The five-step SEP used in this study (Zagury et al. 1997) is based on the procedure devised by Tessier et al. (1979) but uses a different digestion method for the residual metal fraction. In this procedure, the operationally-defined fractions, extraction times, temperatures and solutions are: (F1) soluble and exchangeable (1 h, 21 °C, 8 mL of 0.5 M MgCl₂, pH 7), (F2) carbonate bound and specifically adsorbed (5 h, 21 °C, 8 mL of 1 M NaOAc, pH 5), (F3) reducible or bound to Fe-Mn oxides (6 h, 96 °C, 20 mL of 0.04 M NH₂OH·HCl in 25 % (v/v) HOAc), (F4) oxidizable or bound to organic matter (5 h, 85 °C, 20 mL of H₂O₂-HNO₃, NH₄OAc, pH 2), and (F5) residual fraction (HNO₃, HF, HClO₄). Between each of the successive extractions, solids and liquids were separated by centrifugation. Once the supernatant solution was removed, the solid residue was rinsed once with 8 mL of deionized water, shaken manually for 30 seconds and centrifuged again. After centrifugation, the extracting and rinsing solutions were filtered through 0.45 µm PVDF syringe filters and analyzed by AAS for their Ni content. To determine the residual metal fraction (F5), the solid residue was transferred to a Teflon beaker and digested according to method 3030 I. (APHA 1998).

4.2.6 Geochemical modeling

Equilibrium speciation calculations were performed using the freeware VMINTEQ version 3.1 and the associated database (Gustafsson 2019). The VMINTEQ thermodynamic database is a revised version of the original USEPA MINTEQA2 database (Allison et al. 2011) that contains updated and expanded data from the NIST Critical Stability Constant database (ver. 7). Calculations were performed for open system conditions ($p\text{CO}_2 = 38.5 \text{ Pa}$, $E_h = 560 \text{ mV}$) and the binding of metal ions to dissolved organic matter was modeled using the NICA-Donnan formulation with default settings. First, we modeled the effect of pH on Ni speciation in the synthetic CND_{ST} and CND_{MT} at $22.4 \text{ }^\circ\text{C}$ using the data from Table 4.1. For these models, the Ni concentrations were 7.45 mg/L ($127 \text{ } \mu\text{mol/L}$) for the CND_{ST} solution and 7.69 mg/L ($131 \text{ } \mu\text{mol/L}$) for the CND_{MT} solution). Second, we calculated the saturation indices in the medium-term batch reactor solutions using the geochemical measurements obtained at $t = 21 \text{ days}$ in the sacrificial triplicate reactors (see model input details in Online Resource 1 - Table 4.7). For all models, the charge imbalance was lower than 5 %, indicating a good overall quality of the water chemistry analyses.

4.2.7 Spontaneous solid precipitation following pH adjustment of the experimental solutions

According to the equilibrium speciation model, experimental solutions are oversaturated or become oversaturated with respect to a number of solid phases (e.g., $\text{NiCO}_3(\text{s})$, calcite, $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{s})$, etc.) as the pH of the synthetic CND is increased. To verify the validity of the speciation model calculations and confirm that solids precipitate as well as sequester Ni from the experimental solutions, five centrifuge tubes, each containing 40 mL of the synthetic CND_{ST} , were adjusted to pH values between 7 and 11 using dilute H_2SO_4 and NaOH solutions. After pH adjustment, the tubes were amended with $27 \text{ } \mu\text{L}$ of 27.1 g/L (0.175 M) NiSO_4 , in the absence of substrate, to obtain an initial dissolved Ni concentration of 6.93 mg/L ($118 \text{ } \mu\text{mol/L}$). The tubes were then closed and shaken manually. Tube caps were loosened and tubes were left to stand at room temperature ($22.4 \pm 1.2 \text{ }^\circ\text{C}$) for 48 h . After this time, the pH was measured and samples were filtered through $0.45 \text{ } \mu\text{m}$ PVDF syringe filters, stored at $4 \text{ }^\circ\text{C}$ and analyzed within 14 days by AAS for Ni, Co and Mn.

4.3 Results

4.3.1 Spontaneous precipitation following pH adjustment of the experimental solutions

According to VMINTEQ equilibrium model, at pH values below 7.38, all Ni species in the open-system modeling of the CND_{ST} are dissolved, and the main dissolved species are Ni²⁺ and NiSO₄[°]_(aq) (Figure 4.1). At pH values above 7.38, the solution is oversaturated with a Ni carbonate phase (NiCO_{3(s)}, K_{sp} = 10^{-11.2}). At pH values above 7.88, the solution is oversaturated with respect to calcite. Dissolved Ni, Co and Mn concentrations, after a 48h equilibration period following pH adjustment of the synthetic CND_{ST}, are presented in Figure 4.2. The dashed lines represent calcite saturation for a fixed calcium concentration of 240 mg/L (5990 µmol/L), and NiCO_{3(s)} saturation for a fixed Ni concentration of [Ni]_{tot} = 7.45 mg/L (127 µmol/L). In the lower pH samples (6.94 and 7.66), the concentrations of all three metals were relatively constant and within one standard deviation of the mean value typically measured in the synthetic CND_{ST} (Table 4.1). The concentrations of all three metals decreased significantly in the pH 8.09 sample and fell below their respective detection limits at higher pHs when a greenish-white precipitate could be observed. According to the model, the CND_{ST} solution is oversaturated with respect to Co₃O_{4(s)} above pH 6.23, with respect to a variety of Mn oxides above pH 6.97 and with respect to hydrozincite above pH 7.73. Co and Mn precipitates presumably did not form from the CND_{ST} and CND_{MT} stock solutions, as their solution concentrations remained constant over periods of several weeks. In the adjusted pH 7.66 sample, NiCO_{3(s)} presumably did not form as Ni concentrations were equivalent to the ones measured in the pH 6.94 sample. At pH above 8, the precipitation of calcite could be responsible for the removal of these metals from the CND solutions, as they can be adsorbed to or co-precipitated with this mineral (Belova et al. 2014; Kitano et al. 1976; Zachara et al. 1991; Zachara et al. 1988). If closed system conditions (expected in fixed-bed reactors) had been used to model the CND_{ST} solution instead of the actual open system conditions, oversaturation with respect to calcite would take place at pH above 8.31.

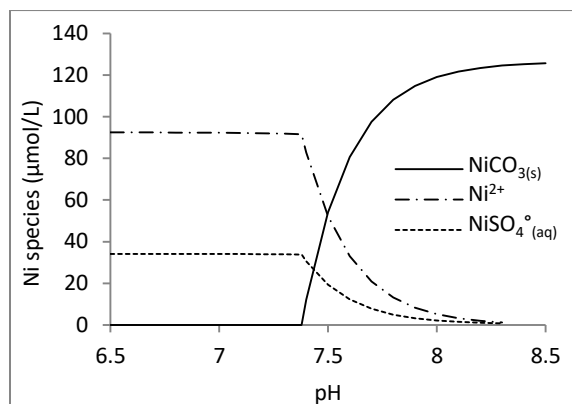


Figure 4.1 Modeled nickel speciation in an open CND_{ST} system with $[\text{Ni}]_{\text{tot}} = 7.45 \text{ mg/L}$ or $127 \text{ } \mu\text{mol/L}$. Species with concentrations below $1 \text{ } \mu\text{mol/L}$ are not presented.

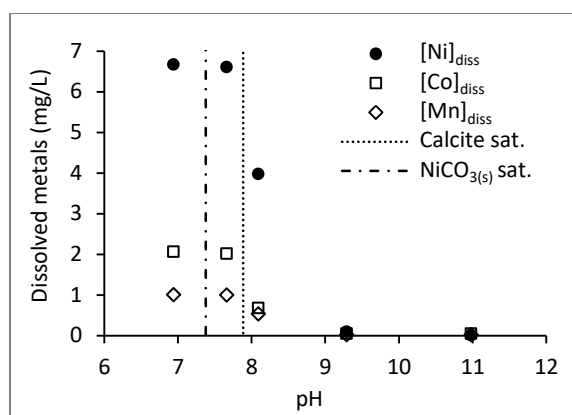
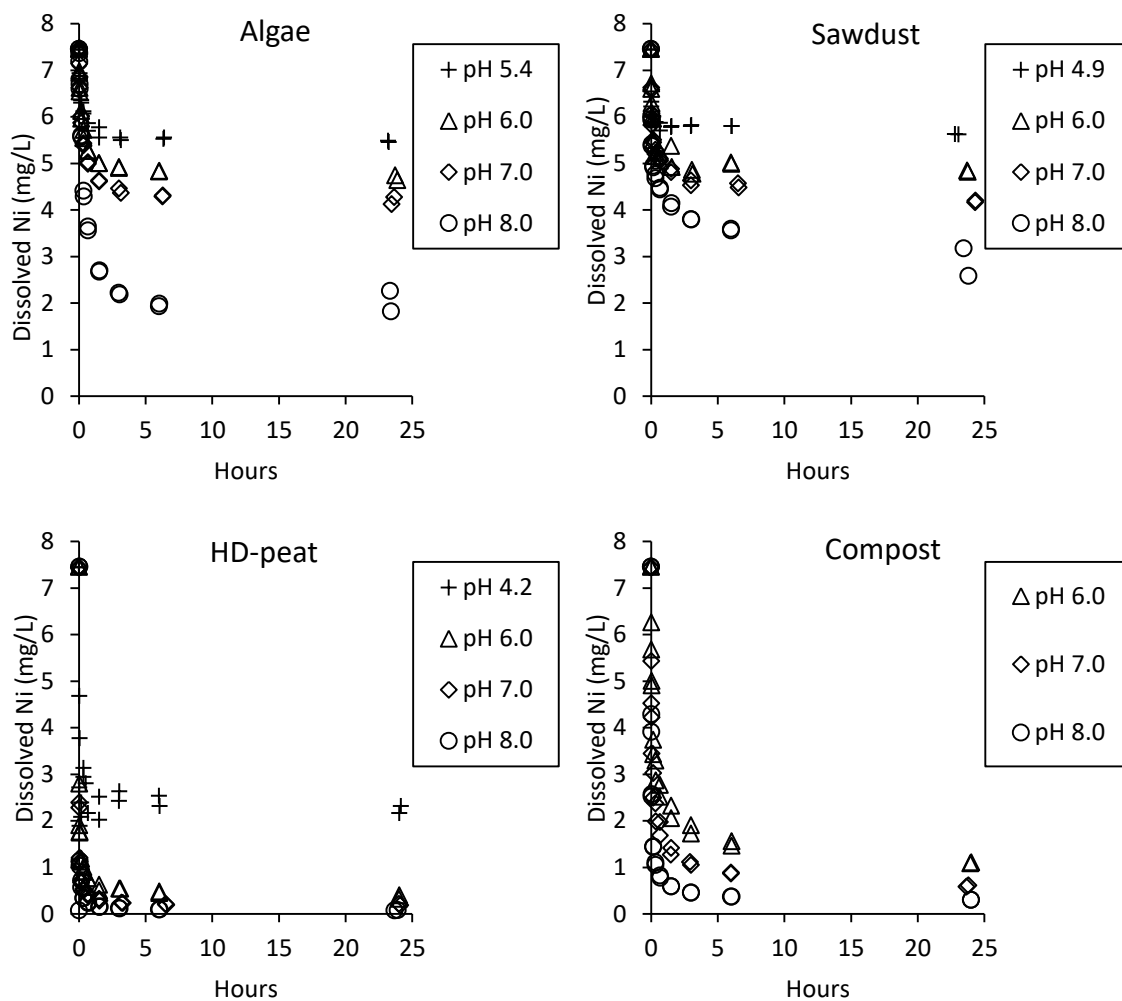


Figure 4.2 Metal concentrations following pH adjustment of the CND_{ST} experimental solution. Vertical dotted lines represent $\text{NiCO}_3(\text{s})$ saturation for a fixed $[\text{Ni}]_{\text{tot}} = 7.45 \text{ mg/L}$ or $127 \text{ } \mu\text{mol/L}$ and calcite saturation for a fixed $[\text{Ca}] = 240 \text{ mg/L}$ or $5990 \text{ } \mu\text{mol/L}$.

4.3.2 Short-term batch experiments

During short-term experiments (Figure 4.3), the dissolved Ni concentrations decreased rapidly before either stabilizing (HD-peat, algae and lower pH sawdust experiments) or adopting a much lower rate of sequestration (compost, wood ash and higher pH sawdust experiments). For all materials, Ni removal increased with pH. Figure 4.4 shows the removal of Ni by the different materials under the pH conditions tested after about 6 h of equilibration, when most of the Ni sequestration had taken place and the pH was close to the targeted values (6.0, 7.0, 8.0). The temporal evolution of solution pH is presented in Online Resource 1 – Figure 4.8. In the wood ash reactor, the dissolution of reactive Ca, Na and K oxides, hydroxides and carbonates may have

increased the pH of the CND solution (Demeyer et al. 2001; Ohno 1992; Ulery et al. 1993). While little is know about the exact mineralogy of the wood ash, X-ray diffraction results from a previous study (Genty et al. 2012) have shown that calcite was significantly present in materials supplied by Wood Ash Industries.



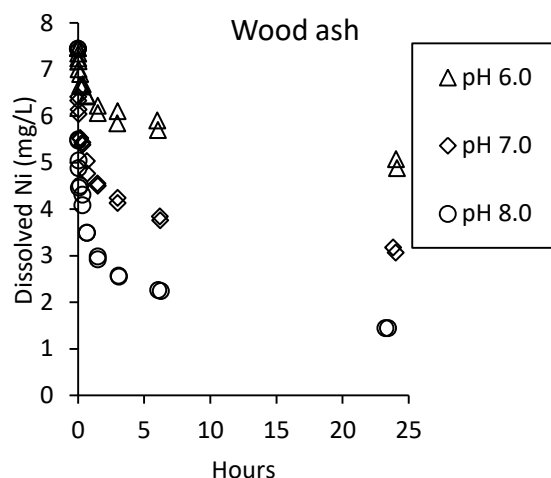


Figure 4.3 Dissolved Ni concentrations as a function of time in presence of each organic material tested. Initial Ni concentration was 7.45 mg/L in all reactors and duplicate results are presented for each pH tested.

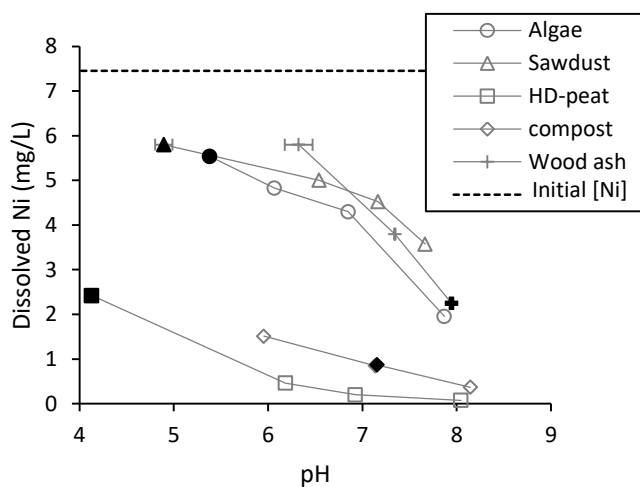


Figure 4.4 Comparison of dissolved Ni concentrations as a function of pH measured during short-term experiments ($t \approx 6$ h). Results are presented as average values from duplicate reactors, with error bars representing one standard deviation from the mean. Full symbols represent results of experiments conducted at the natural pH of the substrates. Dashed line represents the initial Ni concentration.

4.3.3 Medium-term batch experiments

The results of medium-term batch experiments (Figure 4.5) are presented as average parameter values from duplicate (Ni, SO_4^{2-} , DOC, COD) or triplicate (Eh, pH) reactors, with error bars representing one standard deviation from the mean. Eh and pH values varied over the first two to seven days of the experiment. During this period, Eh values increased slightly (by up to 100 mV) in all reactors before settling at around 550 ± 15 mV. Over the same time period, pH increased in the calcite-amended peat (peat-calcite) reactors, slightly decreased in the wood ash reactors and remained stable in the compost reactors. After one week, the pH of the wood ash, compost and peat-calcite reactor slurries stabilized, and values of 8.06 ± 0.15 (wood ash), 7.19 ± 0.14 (compost), and 7.52 ± 0.11 (HD- and LT-peat-calcite) were recorded from this point on. In all reactors, dissolved Ni was effectively removed from the solutions while sulfate concentrations were nearly stable throughout the experiments. The initial DOC concentrations of the wood ash, compost, LT-peat-calcite and HD-peat-calcite slurries were, respectively, 9 mg/L, 25 mg/L, 23 mg/L and 37 mg/L. The DOC concentrations increased steadily in all reactors but to different extents, increasing in the following order: wood ash < compost < LT-peat < HD-peat whereas the COD remained relatively constant in compost and wood ash reactors, and increased in the first two weeks in the peat-calcite reactors.

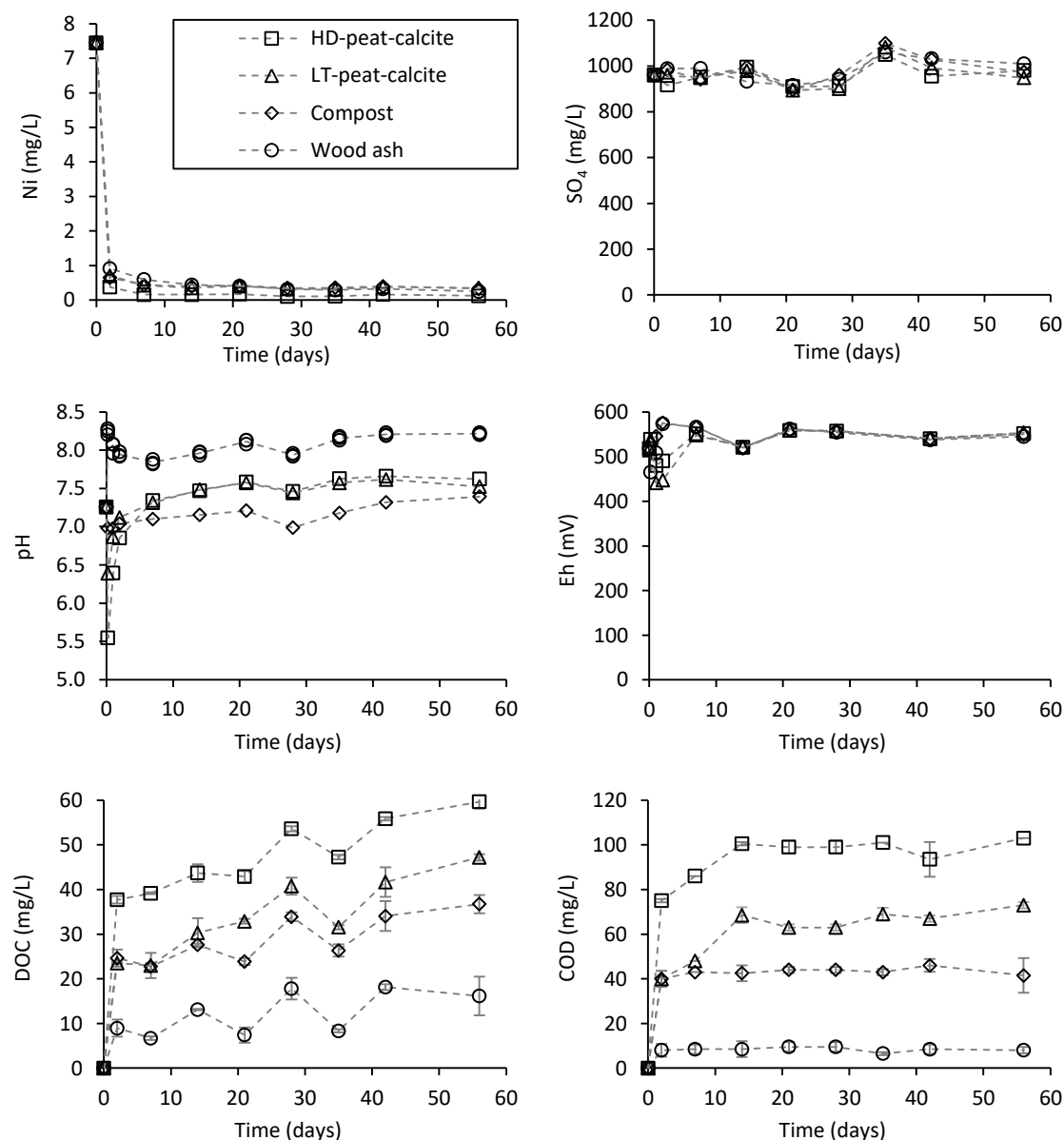


Figure 4.5 Temporal evolution of physico-chemical parameters during medium-term batch experiments.

4.3.4 Geochemical modelling of medium-term batch reactor solutions

Geochemical modeling was conducted in order to compare solutions in the different medium-term batch reactors. When experiments begin, the mineral and organic components of the substrate may dissolve in the CND_{MT} solution. Solutes released will either remain in solution, increasing its ionic strength, or be removed by adsorption, precipitation or co-precipitation. The

sampling of batch reactors at $t = 21$ days provides information on the composition of the slurries once the solids and liquids have equilibrated and most parameters have reached steady-state (Figure 4.5). Ionic strengths computed from the VMINTEQ speciation model at $t=21$ days (see Online Resource 1 – Table 4.8) are slightly higher (0.0309 to 0.0324 M) than those calculated from the initial open-system modeling of CND_{MT} (0.0305 M). According to the model results: 1) the four solutions were oversaturated with respect to $Co_3O_{4(s)}$ and a suite of Mn oxides, just as they were in the solid-free, initial CND_{MT} solution, 2) the wood ash solution was oversaturated with respect to calcite, aragonite, dolomite (ordered and disordered) as well as Ni carbonate, 3) the wood ash and compost solutions were oversaturated with respect to phosphate minerals ($MnHPO_4$ and hydroxyapatite), 4) with the exception of the compost solution, all solutions were oversaturated with respect to barite ($BaSO_4$).

4.3.5 Chemical extractions of solid substrates and precipitates after the medium-term sorption batch experiments

The final sequestered Ni concentrations ($q_{t(final)}$) were calculated for each reactor at $t = 56$ days using Eq. 4.1. The mean $q_{t(final)}$ values and analytical uncertainties were 742 ± 25 mg/kg for wood ash, 717 ± 25 mg/kg for compost, 622 ± 20 mg/kg for HD-peat-calcite and 610 ± 21 mg/kg for LT-peat-calcite. The lower $q_{t(final)}$ values in the peat-calcite reactors might be due to the higher solid : solution ratio within these reactors (higher m value in Eq. 4.1), caused by the addition of calcite. Ni concentrations in extraction solutions following the SPLP and SEP are presented in Table 4.3. The total amount of Ni extracted by SEP (i.e., sum of all fractions) were within analytical error of the calculated $q_{t(final)}$ values for all solid substrates. Results of the SEP (Figure 4.6, Table 4.3) indicate that Ni was retained predominantly on the reducible or bound to Fe-Mn oxides fraction (F3) of the solid wood ash residue and on the oxidizable or bound to organic matter fraction (F4) in the solid compost, HD-peat-calcite and LT-peat-calcite residues. About one third of the Ni was also associated with F3 in the solid compost residue and with the carbonate bound and specifically adsorbed fraction (F2) in the solid LT-peat-calcite residue (31 %).

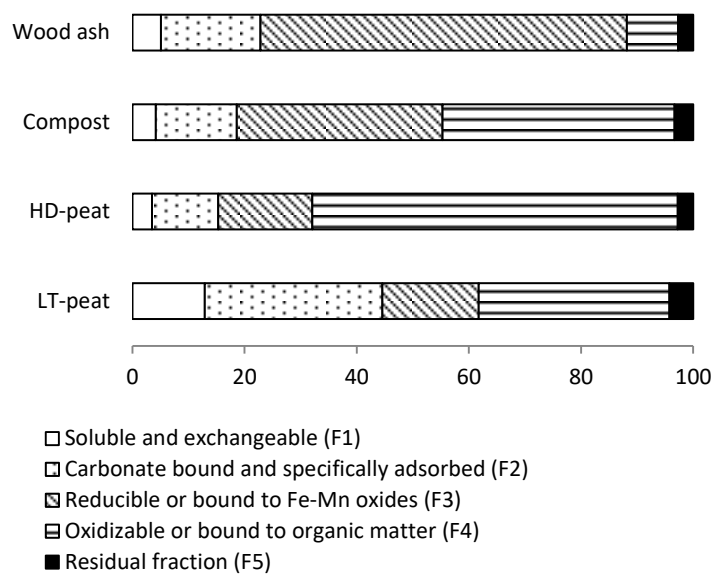


Figure 4.6 Fractionation of nickel, according to the SEP applied to solid substrates and precipitates recovered after medium-term batch sorption experiments.

Table 4.3 Nickel concentrations in extraction solutions following SPLP and SEP of solid substrates and precipitates recovered after medium-term batch sorption experiments

Solid substrates	Type of extraction	[Ni] in chemical extractions (mg/kg)	
Wood ash	SPLP		< DL
	SEP ¹	F1 ³	36.9 ± 1.2
		F2	128 ± 4
		F3	472 ± 4
		F4	66 ± 12
		F5	19.6 ± 5.8
		Sum	722 ± 27
Compost	SPLP		3.74 ± 0.01
	SEP ¹	F1	31.2 ± 0.3
		F2	107 ± 0.2
		F3	275 ± 32
		F4	310 ± 35
		F5	25.6 ± 2.4
		Sum	748 ± 69
HD-peat-calcite	SPLP		0.73 ± 0.07
	SEP ¹	F1	19.1 ± 0.5
		F2	64.7 ± 0.6
		F3	91.8 ± 0.4
		F4	357 ± 11
		F5	15.0 ± 1.5
		Sum	548 ± 14
LT-peat-calcite	SPLP		2.78 ± 0.11
	SEP ¹	F1	76.9 ± 0.6
		F2	188 ± 2
		F3	103 ± 5
		F4	203 ± 15
		F5	25 ± 3
		Sum	596 ± 26

¹ SPLP results are expressed as mean ± standard deviation of [Ni] from n = 2 (duplicate samples A & B from reactor R2). ¹ SEP results are expressed as mean ± standard deviation of the [Ni] from n = 2 (duplicate samples A & B from reactor R1). ³ Fraction numbers stand for: F1 - Soluble and exchangeable ; F2 - Carbonate bound and specifically adsorbed, F3 - Reducible or bound to Fe-Mn oxides, F4 - Oxidizable or bound to organic matter; F5 - Residual

4.4 Discussion

4.4.1 Effect of solution composition

In order to evaluate the effect of the CND composition on Ni sorption, final sequestered Ni concentrations ($q_{t(\text{final})}$) from the short-term (pH7) batch experiments in this study (ionic strength of 0.03 M) were compared to those obtained from a previous experiment conducted in 0.05 M NaNO₃ (Table 4.4). Apart from the different solution compositions and slightly different ionic strengths, experimental protocols were identical between the two experiments (same substrates,

apparatus, initial Ni concentrations, solid: solution ratio, volume, and reaction times). This comparison shows that the final (24 h) sorbed Ni concentrations are identical for HD-peat and compost in both types of solutions (Table 4.4). For algae, sawdust and wood ash, 10-20 % more Ni was sequestered from the NaNO₃ solution, in the presence of indifferent ions only, than from the CND solution indicating that Ni sorption might have been affected by the presence of competing cations or complex forming anions such as sulfate (Figure 4.1) in the CND solution. The higher $q_{\max}$ parameter of HD-peat and compost (Table 4.2) suggests the presence of more sorption sites and may explain why the performance of these two materials seems unaffected by the presence of competing cations.

Table 4.4 Comparison between final adsorbed [Ni] ($q_{t(\text{final})}$) during short-term (24 hours) experiments in NaNO₃ and in synthetic CND

Experiment	Material	$q_{t(\text{final})}$ (mg/g)	Reference
Short-term sorption experiments in 0.05M NaNO ₃ (pH7)	Algae	0.532 ± 0.014	(Richard et al. 2020a)
	Sawdust	0.508 ± 0.003	
	Wood ash	0.565 ± 0.005	
	Compost	0.706 ± 0.002	
	HD-peat	0.719 ± 0.017	
Short-term batch in 0.03M CND (pH7)	Algae	0.433 ± 0.006	This study
	Sawdust	0.427 ± 0.003	
	Wood ash	0.513 ± 0.012	
	Compost	0.705 ± 0.001	
	HD-peat	0.731 ± 0.004	

¹Results are expressed as mean $\pm$ standard deviation using $n = 2$ (duplicate reactors).

4.4.2 Selection of the most efficient materials for medium-term batch experiments

The selection of materials for medium-term batch experiments was based on the results of short-term batch experiments using synthetic CND_{ST} and based on results of a previous study in which the material's sorption kinetics and isotherms had been evaluated during short-term adsorption and desorption experiments in 0.05 M NaNO₃ (Richard et al. 2020a). The decision to pursue experiments with peat, compost, and wood ash was based on the following observations: 1) At pH 7, of the five substrates investigated, peat sequestered the most Ni followed by compost (see $q_{\max}$ parameter in Table 4.2), and these two materials also retained a higher percentage of the sorbed Ni upon exposure to a Ni-free 0.05 M NaNO₃ solution (Richard et al. 2020a); 2) The Ni

sorption kinetics were faster with peat and compost than with the other substrates (Richard et al. 2020a); 3) The natural pH of compost and wood ash slurries was within the neutral range (6 to 9) (Figure 4.4), meaning that these substrates could be used directly in the field, without further pH adjustment; 4) The natural pH of the wood ash slurry (7.95) during batch experiments (Figure 4.4) was higher than the pH value at which $\text{NiCO}_3(\text{s})$ and calcite are oversaturated in the synthetic CND solution, implying that, in addition to surface adsorption, this material could potentially sequester more Ni by sorption/co-precipitation onto newly formed calcite; 5) Peat, compost and wood ash released less DOC upon their dispersion in water (Table 4.2) and would likely be more recalcitrant to degradation than algae and sawdust and thus better suited for long-term (years) field applications; 6) Although the pH of the peat slurry would have to be increased from $\text{pH} \approx 4$ (Figure 4.4) to $\text{pH} \approx 7$, this material is readily available near many Canadian mine sites, reducing transportation costs.

4.4.3 Medium-term batch experiments

The four substrates tested in medium-term batch experiments performed equally well in terms of Ni removal by sequestering between 97 and 99 % of the Ni in solution (Figure 4.5). These performances are compared to those observed during the short-term batch experiments under near identical solution compositions (Table 4.1) and, with the exception of the HD-peat-calcite, identical solid: solution ratios (Table 4.5). Irrespective of the experimental conditions investigated, the HD-peat and compost had similar performances whereas the performance of wood ash improved with increasing pH and equilibration time. The sorption of nickel onto solid surfaces generally increases with pH (Stumm and Morgan 1996; Zhou and Haynes 2010) as the charge of these surfaces becomes more negative. Hence, the increased sorption capacity with higher net negative surface charge or the formation of precipitates at higher pH may have played a role in the improved performance of wood ash. Furthermore, the slightly slower sorption kinetics of wood ash in comparison to compost and HD-peat (Figure 4.3) might explain the 12 % performance increase between the short-term ($\text{pH} 8$) and medium-term batch experiments, as both experiments were conducted at the same pH. One of the objectives of the medium-term batch experiment was to verify whether DOC release from the organic substrates would affect their Ni retention capacity. Although all substrates generally released DOC, no Ni release was observed throughout the duration (56 days) of the experiments. Some oxidation of released DOC

was observed in the peat-calcite reactors in the first two weeks (as indicated by the increase in COD) without noticeable impact on soluble Ni removal from the solution.

Table 4.5 Percentages of nickel sequestered during short- (24 hours) and medium-term (56 days) sorption experiments

Experiment	Material	Nickel sequestered (%)
Short-term batch (pH7/pH8)	Compost	94/97
	Wood ash	69/86
	HD-peat	98/99
Medium-term batch ¹	Compost	97
	Wood ash	98
	HD-peat-calcite	99
	LT-peat-calcite	97

¹The stabilized pH values in the medium term batch reactors were: 7.19 ± 0.14 (Compost), 8.06 ± 0.15 (wood ash) and 7.52 ± 0.11 (HD- and LT-peat-calcite).

4.4.4 Chemical extractions of solid substrates and precipitates after the medium-term sorption batch experiments

The amounts of Ni leached during the SPLP (Table 4.3) were at least one order of magnitude lower than those released during the first step of the SEP (soluble and exchangeable fraction F1) in 0.5 M MgCl₂. The weak ionic strength (8.85×10^{-5} M) of the SPLP solution may explain why very little Ni was released by ion exchange to this solution in the absence of other competing ions. Results of the SEP (Table 4.3, Figure 4.6) indicated that the proportion of Ni in the potentially mobile fraction (F1 + F2), which represents the fraction that could become an environmental risk (Agnieszka and Barbara 2012; Pinto and Al-Abed 2017; Zagury et al. 2016), was higher in the LT-peat-calcite residue (45 %) than in the other types of residues (15-23 %). Although the relatively small carbonate bound and specifically adsorbed (F2) fraction of the wood ash residue seems to imply that carbonate precipitation did not play a major role in Ni sequestration during the medium-term batch experiment, further investigations are warranted to evaluate whether carbonates are effectively dissolved during the F2 extraction with such alkaline substrates (wood ash pH is around 9). The higher Ni content of the oxidizable or bound to organic matter fraction (F4) of the HD-peat-calcite residue in comparison with the LT-peat residue is concordant with the higher total organic carbon content (53.3 %) of this substrate in comparison to LT-peat (43.5 %) (Table 4.2).

4.4.5 Sorption capacity by unit of volume

The sorption capacities of materials are typically reported on a mass basis such as mg/g. The mass of material that may fit in a fixed or limited volume application is dictated in part by the material's density, and therefore, for applications such as fixed-bed column experiments or eventually field treatment systems, it is more relevant to compare the sorption capacity of materials on a volume basis such as mg/cm³. Sorption capacities by unit volume of 0.50 mg/cm³, 0.26 mg/cm³, 0.12 mg/cm³ and 0.02 mg/cm³ could be estimated for compost (density of 0.70 g/cm³), wood ash (density of 0.35 g/cm³), HD-peat (density of 0.20 g/cm³) and LT-peat (density of 0.04 g/cm³) respectively from medium-term batch experiments using $q_{t(\text{final})}$ values ($t = 56$ days). Typically, equilibrium experiments (sorption isotherms) are used to estimate the maximal sorption capacity of materials. In the circum-neutral pH range, these experiments are a challenge as the higher metal concentrations used may trigger precipitation reactions and lead to an overestimation of the maximal sorption capacity (Richard et al., 2020). Equilibrium experiments conducted under lower pH values may not trigger precipitation reactions, but they could underestimate the sorption capacity as it generally increases with pH (Figure 4.4). Using the q_{max} parameter (Table 4.2) and previously stated substrate densities, the estimated maximum sorption capacity by unit of volume would be 6.2 mg/cm³ for compost, 4.4 mg/cm³ for HD-peat and 1.3 mg/cm³ for wood ash. While rough estimates, both actual (using $q_{t(\text{final})}$) and maximum (using q_{max}) sorption capacity values calculated reveal that compost, because of its higher density, would theoretically sequester more Ni in a fixed-bed column experiment if sorption was the only sequestering mechanism at play.

4.5 Conclusion

When the pH of the synthetic CND was allowed to drift, compost, peat and wood ash sequestered the most Ni and the pH of compost and wood-ash slurries naturally remained within the circum-neutral range. The two calcite-amended peats (HD- and LT-peat), compost and wood ash performed equally well during the medium-term (56 days) experiment, sequestering over 97 % of the Ni from a 7.69 ± 0.47 mg·Ni/L CND. A sequential extraction procedure revealed that the sequestered Ni was potentially more mobile in the LT-peat-calcite-residue than in the other organic materials. For fixed volume applications such as column reactors, the density of substrates influences their sorption capacity by unit of volume, and very low density substrates

such as LT-peat may be disregarded for sorption based treatment solutions. Further investigations with denser, more humified types of peats might help improve the performance of this type of substrate. Compost had the highest estimated maximal sorption capacity by unit volume, theoretically making it the most promising candidate for sorption-based fixed bed column experiments. Finally, of the three types of materials tested, wood ash was the only one to naturally increase the pH of the CND. Its performance improved as pH and exposure times were increased and further investigations are needed to assess if additional Ni could be sequestered by this substrate through precipitation mechanisms.

4.6 Appendix A. Supplementary Material

Table 4.6 Number and distribution of reactors during short-term and medium-term batch experiments

Short-term experiment					Medium-term experiment		
	Natural pH of the substrate	pH 6	pH 7	pH 8		Experimental duplicate reactors	Sacrificial triplicate reactor ²
Number of Algae reactors	2	2	2	2	Number of Wood ash reactors	2	1
Number of Sawdust reactors	2	2	2	2	Number of Compost reactors	2	1
Number of Wood ash reactors	2	2	2	0 ¹	Number of HD-peat reactors	2	1
Number of Compost reactors	2	2	0 ¹	2	Number of LT-peat reactors	2	1
Number of HD-peat reactors	2	2	2	2			
Total number of reactors	36				Total number of reactors	12	

¹The natural pH of compost and wood ash was 7 and 8, respectively, and thus, no pH 7 and pH 8 experiments were conducted for these substrates. ²These reactors were sampled at t = 21 days to measure the parameters used in geochemical modeling.

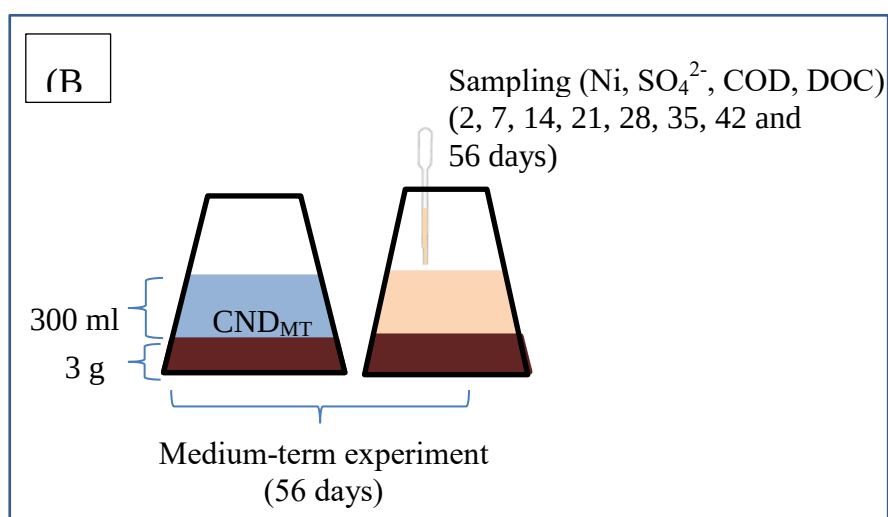
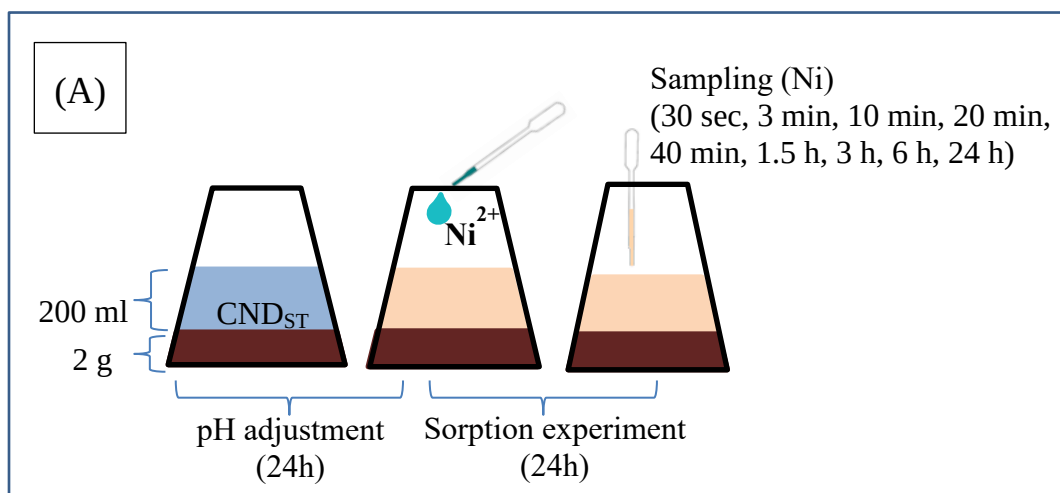


Figure 4.7 Experimental conditions during (A) short-term and (B) medium-term batch experiments (experimental duplicate reactors).

Table 4.7 Composition of filtered solutions following 21 days of equilibration in medium-term batch reactors used as input to VMINTEQ geochemical equilibrium model. Eleven elements (Al, Be, Bi, Cd, Sn, Fe, Pb, Se, Ti, Br, NO₂) were not included in the models because they were below their respective detection limits (10 µg/L, 2 µg/L, 1 µg/L, 0.2 µg/L, 2 µg/L, 60 µg/L, 0.5 µg/L, 3 µg/L, 10 µg/L, 0.1 mg/L, 0.2 mg/L) in all reactor solutions.

Parameter	Unit	DL	Wood-ash	Compost	HD-peat	LT-peat
pH	-	-	8.08	7.24	7.60	7.58
Eh	mV	-	560	560	560	560
Alkalinity	mg/L CaCO ₃	4	64	10	32	34
DOC	mg/L	3	8.6	23	42	33
Temperature	°C	-	22	22	22	22
ICP-MS						
Ca	mg/L	5.0	250	250	250	320
Mg	mg/L	0.1	74	68	67	50
Na	mg/L	0.5	89	83	90	77
K	mg/L	0.5	51	63	6.0	7.4
Ni	µg/L	2.0	450	320	75	300
Zn	µg/L	7.0	<DL	18	<DL	<DL
Mn	µg/L	1.0	130	170	220	320
Co	µg/L	1.0	97	150	53	210
Cu	µg/L	1.0	<DL	3.8	<DL	<DL
Mo	µg/L	1.0	25	7.3	<DL	<DL
Cr	µg/L	5.0	5.3	<DL	<DL	<DL
As	µg/L	1.0	16	15	<DL	2.6
B	µg/L	50	550	180	60	<DL
Ba	µg/L	2.0	52	6	145	25
Sb	µg/L	1.0	2.2	1.9	<DL	<DL
Ion chromatography						
SO ₄	mg/L	0.2	983	946	976	950
NO ₃	mg/L	0.2	<DL	25.5	<DL	<DL
Cl	mg/L	0.5	95	104	93	89
PO ₄	mg/L	0.1	0.1	1.6	<DL	<DL
F	mg/L	0.1	<DL	<DL	330	460

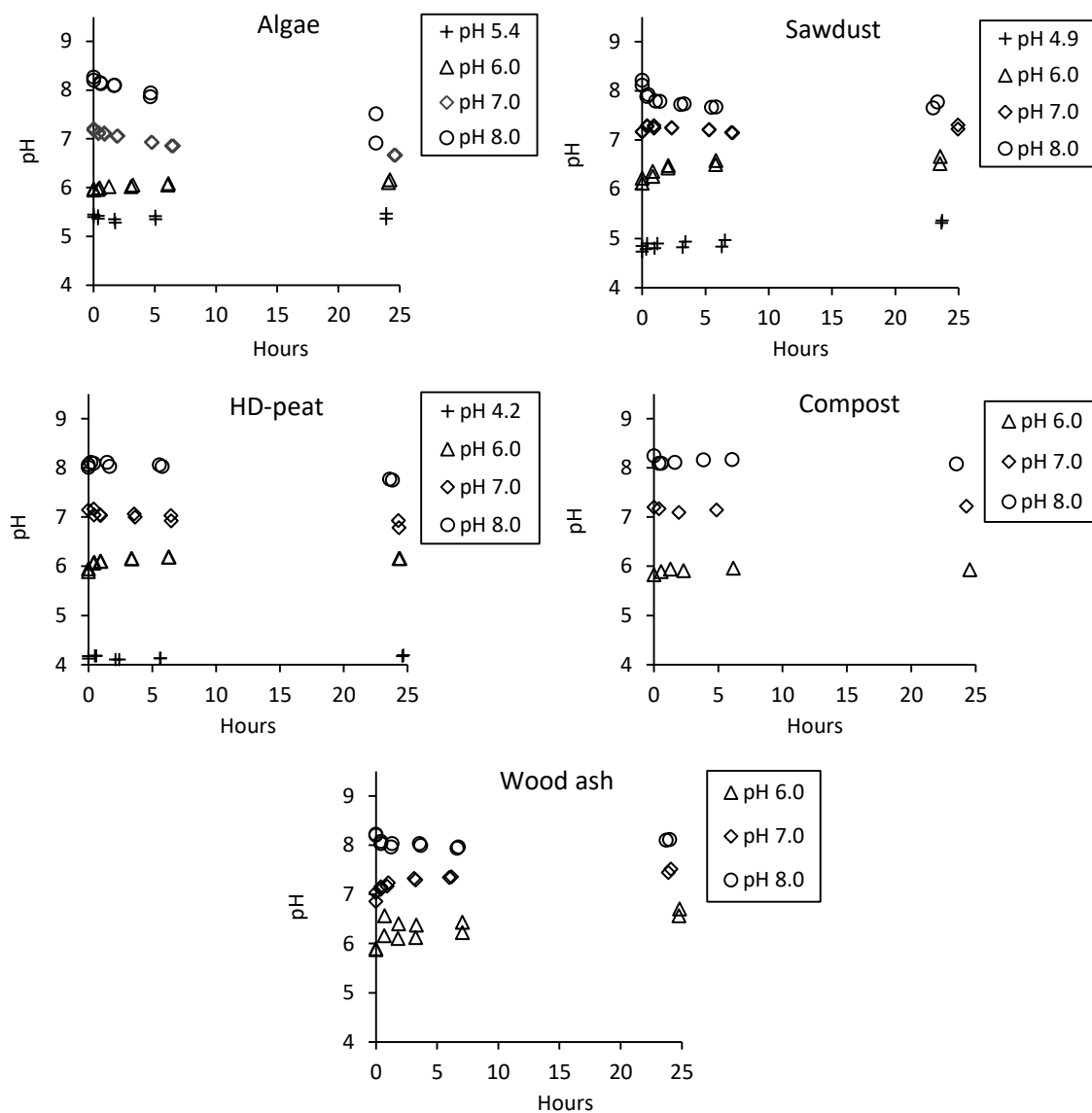


Figure 4.8 Temporal evolution of solution pH during short-term batch experiments for the five materials tested.

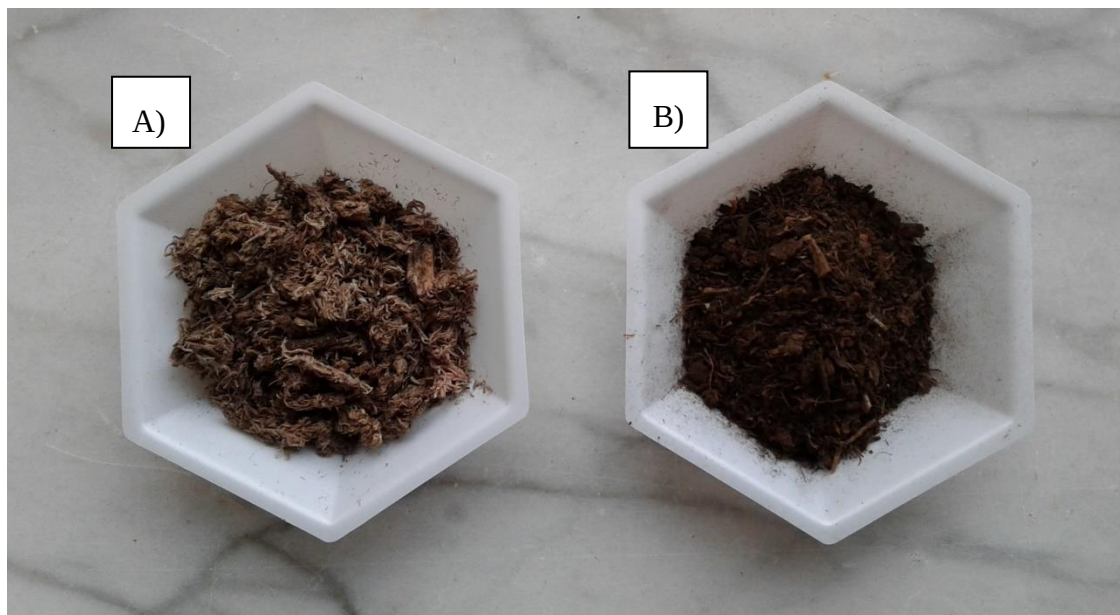


Figure 4.9 A) Surface sphagnum peat moss (LT-peat), manually crumbled B) Horticultural sphagnum peat moss (HD-peat) purchased from a local retailer (Home Depot, Montreal), sieved to less than 5 mm.

Table 4.8 VMINTEQ equilibrium model results for solutions in batch reactors at t=21 days

	Charge imbalance (%)	Ionic strength (M)	Solids	Oversaturated species (SI) ¹
Wood ash	1.23	0.0324	Calcium carbonates	Calcite (0.39), Aragonite (0.24), Dolomite (disordered) (0.021), Dolomite (ordered) (0.58)
			Nickel carbonate	NiCO ₃ (s) (0.10)
			Cobalt oxide	Co ₃ O ₄ (s) (10.5)
			Manganese oxides	Birnessite (1.72), Bixbyite (4.76), Hausmannite (3.71), Manganite (2.37), Nsutite (2.31), Pyrolusite (3.50)
			Barium sulfate	Barite (0.79)
			Manganese phosphate	MnHPO ₄ (s) (0.35)
			Calcium phosphate	Hydroxyapatite (6.50)
Compost	0.29	0.0315	Cobalt oxide	Co ₃ O ₄ (s) (4.45)
			Manganese oxide	Pyrolusite (0.26)
			Manganese Phosphate	MnHPO ₄ (s) (1.58)
			Calcium phosphate	Hydroxyapatite (6.45)
HD-peat-calcite	4.79	0.0309	Cobalt oxide	Co ₃ O ₄ (s) (5.91)
			Manganese oxides	Birnessite (0.010), Bixbyite (2.300), Hausmannite (0.50), Manganite (1.14), Nsutite (0.60), Pyrolusite (1.78)
			Barium sulfate	Barite(1.24)
LT-peat-calcite	2.15	0.0313	Cobalt oxide	Co ₃ O ₄ (s) (7.60)
			Manganese oxides	Birnessite (0.12), Bixbyite (2.561), Hausmannite (0.91), Manganite (1.27), Nsutite (0.71), Pyrolusite (1.89),
			Barium sulfate	Barite (0.45)

¹SI = -log (IAP/K_{sp}^o), where IAP is the ion activity product of the ionic constituents of the solid and K_{sp}^o is the thermodynamic solubility of the solid at the experimental temperature and 1 atm total pressure.

4.7 References

- Agnieszka J, Barbara G (2012) Chromium, nickel and vanadium mobility in soils derived from fluvioglacial sands. *Journal of Hazardous Materials* 237:315-322.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.08.048>
- Allison J, Brown D, Novo-Gardac K (2011) MINTEQA2/PRODEFA2, A Geochemical Assesment Model for Environmental Systems: version 3.0 user's manual.
- APHA (1998) Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th edn. American Public Health Association, Washington, D.C.
- APHA (2005) Standard methods for the examination of water and wastewater. 21st edn. American Public Health Association, Washington, D.C.
- Belova DA, Lakshtanov LZ, Carneiro JF, Stipp SLS (2014) Nickel adsorption on chalk and calcite. *Journal of Contaminant Hydrology* 170:1-9.
<https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2014.09.007>
- Brunauer S, Emmett PH, Teller E (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* 60(2):309-319
- Calugaru IL, Neculita CM, Genty T, Bussiere B, Potvin R (2017) Removal of Ni and Zn in contaminated neutral drainage by raw and modified wood ash. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 52(2):117-126.
<https://doi.org/10.1080/10934529.2016.1237120>
- Calugaru IL, Neculita CM, Genty T, Zagury GJ (2018) Metals and metalloids treatment in contaminated neutral effluents using modified materials. *Journal of Environmental Management* 212:142-159. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.02.002>
- CEAEQ (2013) Détermination du carbone et du soufre: méthode par combustion et dosage par spectrophotométrie infrarouge, Méthode MA.310-CS 1.0.
<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA310CS10.pdf> Accessed 2019-06-18
- CEAEQ (2019) Détermination de l'alcalinité et de l'acidité: méthode titrimétrique automatisée, Méthode MA. 315 - Alc-Aci 1.0.
<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA315AlcAc10.pdf> Accessed 2019-06-18
- de Repentigny C, Courcelles B, Zagury GJ (2018) Spent MgO-carbon refractory bricks as a material for permeable reactive barriers to treat a nickel- and cobalt-contaminated

- groundwater. *Environmental Science and Pollution Research* 25(23):23205-23214.
<https://doi.org/10.1007/s11356-018-2414-3>
- Demeyer A, Nkana JCV, Verloo MG (2001) Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: an overview. *Bioresource Technology* 77(3):287-295.
[https://doi.org/10.1016/s0960-8524\(00\)00043-2](https://doi.org/10.1016/s0960-8524(00)00043-2)
- Genty T, Bussiere B, Benzaazoua M, Zagury GJ (2012) Capacity of wood ash filters to remove iron from acid mine drainage: Assessment of retention mechanism. *Mine Water and the Environment* 31(4):273-286. <https://doi.org/10.1007/s10230-012-0199-z>
- Gustafsson JP (2019) Visual MINTEQ ver. 3.1 <https://vminteq.lwr.kth.se/> Accessed 2019-02-01
- Kefeni KK, Msagati TAM, Mamba BB (2017) Acid mine drainage: Prevention, treatment options, and resource recovery: A review. *Journal of Cleaner Production* 151:475-493.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.082>
- Kitano Y, Kanamori N, Yoshioka S (1976) Adsorption of zinc and copper ions on calcite and aragonite and its influence on the transformation of aragonite to calcite. *Geochemical Journal* 10(4):175-179
- Mayes WM, Potter HAB, Jarvis AP (2009) Novel approach to zinc removal from circum-neutral mine waters using pelletised recovered hydrous ferric oxide. *Journal of Hazardous Materials* 162(1):512-520. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.078>
- McLean JE, Bledsoe BE (1992) *Behavior of Metals in Soils*. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, p 25
- MERN (2017) Guidelines for preparing mine closure plans in Québec.
<https://mern.gouv.qc.ca/english/mines/reclamation/documents/guidelines-mine-closure.pdf> Accessed 2020-06-25
- Neculita CM, Zagury GJ, Bussière B (2007) Passive Treatment of Acid Mine Drainage in Bioreactors using Sulfate-Reducing Bacteria: Critical Review and Research Needs. *Journal of Environmental Quality* 36(1):1-16. <https://doi.org/10.2134/jeq2006.006>
- Neculita CM, Zagury GJ, Bussière B (2008) Effectiveness of sulfate-reducing passive bioreactors for treating highly contaminated acid mine drainage: II. Metal removal mechanisms and potential mobility. *Applied Geochemistry* 23(12):3545-3560.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.08.014>

- Nordstrom DK, Blowes DW, Ptacek CJ (2015) Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update. *Applied Geochemistry* 57:3-16.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.02.008>
- Nuttall CA, Younger PL (2000) Zinc removal from hard, circum-neutral mine waters using a novel closed-bed limestone reactor. *Water Research* 34(4):1262-1268.
[https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(99\)00252-3](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(99)00252-3)
- Ohno T (1992) neutralization of soil acidity and release of phosphorus and potassium by wood ash. *Journal of Environmental Quality* 21(3):433-438.
<https://doi.org/10.2134/jeq1992.00472425002100030022x>
- Pinto PX, Al-Abed SR (2017) Assessing metal mobilization from industrially lead-contaminated soils located at an urban site. *Applied Geochemistry* 83:31-40.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.01.025>
- Plante B, Benzaazoua M, Bussiere B, Biesinger MC, Pratt AR (2010) Study of Ni sorption onto Tio mine waste rock surfaces. *Applied Geochemistry* 25(12):1830-1844.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.09.010>
- Richard D, Mucci A, Neculita CM, Zagury GJ (2020) Comparison of organic materials for the passive treatment of synthetic neutral mine drainage contaminated by nickel: Adsorption and desorption kinetics and isotherms. *Water Air and Soil Pollution* (submitted)
- Sapsford DJ, Williams KP (2009) Sizing criteria for a low footprint passive mine water treatment system. *Water Research* 43(2):423-432. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.043>
- Sheoran AS, Sheoran V (2006) Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: A critical review. *Minerals Engineering* 19(2):105-116.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.08.006>
- Skousen J, Zipper CE, Rose A, Ziemkiewicz PF, Nairn R, McDonald LM, Kleinmann RL (2017) Review of Passive Systems for Acid Mine Drainage Treatment. *Mine Water and the Environment* 36(1):133-153. <https://doi.org/10.1007/s10230-016-0417-1>
- Stumm W, Morgan J (1996) *Aquatic chemistry : chemical equilibria and rates in natural waters*. Environmental Science and Technology, 3rd edn. Wiley, New York; Toronto
- Sung BW, Chu KH, Yun SL, Ahn JY, Lee JH, Yoo SS, Lee JW, Ko KB (2015) Removal of iron and manganese ions from abandoned neutral or alkaline mine drainage via ozone

- oxidation and micro-sand filtration: a pilot-scale operation. *Desalination and Water Treatment* 53(9):2354-2362. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.927123>
- Tessier A, Campbell PGC, Bisson M (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51(7):844-851
- 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 and the Environment* 34(4):430-441. <https://doi.org/10.1007/s10230-015-0355-3>
- Ulery AL, Graham RC, Amrhein C (1993) Wood-ash composition and soil-ph following intense burning. *Soil Science* 156(5):358-364. <https://doi.org/10.1097/00010694-199311000-00008>
- U.S. EPA (1994) Synthetic precipitation leaching procedure method 1312. Washington, DC. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/1312.pdf> Accessed 2017-12-06
- Warrender R, Pearce NJG, Perkins WT, Florence KM, Brown AR, Sapsford DJ, Bowell RJ, Dey M (2011) Field trials of low-cost reactive media for the passive treatment of circum-neutral metal mine drainage in Mid-Wales, UK. *Mine Water and the Environment* 30(2):82-89. <https://doi.org/10.1007/s10230-011-0150-8>
- Zachara JM, Cowan CE, Resch CT (1991) Sorption of divalent metals on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55(6):1549-1562. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90127-q](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90127-q)
- Zachara JM, Kittrick JA, Harsh JB (1988) The mechanism of Zn^{2+} adsorption on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52(9):2281-2291. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90130-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90130-5)
- Zagury GJ, Bello JAR, Guney M (2016) Valorization of a treated soil via amendments: fractionation and oral bioaccessibility of Cu, Ni, Pb, and Zn. *Environmental Monitoring and Assessment* 188(4). <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5223-5>
- Zagury GJ, Colombano SM, Narasiah KS, Ballivy G (1997) Neutralization of acid mine tailings by addition of alkaline sludges from pulp and paper industry. *Environmental Technology* 18(10):959-973. <https://doi.org/10.1080/09593331808616616>
- Zhou YF, Haynes RJ (2010) Sorption of heavy metals by inorganic and organic components of solid wastes: significance to use of wastes as low-cost adsorbents and immobilizing

agents. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 40(11):909-977.

<https://doi.org/10.1080/10643380802586857>

CHAPITRE 5 ARTICLE 3: REMOVAL OF NICKEL FROM NEUTRAL MINE DRAINAGE USING PEAT-CALCITE, COMPOST AND WOOD ASH IN COLUMN REACTORS

Cet article est accepté avec corrections (septembre 2020) pour publication dans la revue Environmental Science and Pollution Research.

Authors

Dominique Richard¹, Carmen Mihaela Neculita², Gérald J. Zagury^{1*}

¹ Research Institute on Mines and Environment (RIME), Department of Civil, Geological, and Mining Engineering, Polytechnique Montréal, Montréal (QC), Canada, H3C 3A7

² RIME, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), Rouyn-Noranda (QC), Canada, J9X 5E4

Abstract

The effectiveness of compost, peat-calcite and wood ash to remove Ni from a circum-neutral contaminated mine water was tested in continuous flow experiments. Materials were compared in 4.8 L columns at hydraulic residence times (HRT) of ~ 16.5 hours over the course of 2.5-4 months. During this period, all columns successfully treated over 400 L of synthetic contaminated neutral drainage (4.05 mg/L Ni), mainly through sorption processes. Mid-column results (HRT ~ 9 h) indicated that wood ash was the most effective material for Ni removal and chemical extractions revealed that retained Ni was less mobile in this spent material. The pH-increasing properties of wood ash played a major role in this material's performance, but a pH correction would be required in the initial stages of full scale treatment to maintain the effluent within regulatory limits (6-9.5). Scaled to full size, mid-column results indicated that treatment cell sizes, designed for the one-year treatment of a high discharge (10 m³/h) contaminated effluent (4.05 mg/L Ni), would be smallest with wood ash (< 500 m³), followed by compost (600 ± 140 m³) and peat-calcite (720 ± 50 m³).

Keywords

Neutral mine drainage, columns, Ni, sorption, hydraulic retention time, organic materials.

Acknowledgements

This study was funded by the NSERC (Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada), grant no. 469489-14, and the industrial partners of the RIME UQAT Polytechnique Montreal, including Agnico Eagle, Mine Canadian Malartic, Iamgold, Raglan Mine Glencore, and Rio Tinto. D.R. also wishes to acknowledge support from the "Fonds de recherche Nature et technologies" (FQRNT) graduate scholarship program and from the "Fondation et alumni de Polytechnique Montréal" (Bourse Banque de Montréal).

5.1 Introduction

Contaminated neutral drainage (CND) is a mine drainage characterized by pH values ranging between 6 and 9 and metal concentrations that exceed local government maximal admissible levels (Nordstrom et al. 2015). It can arise when the acidity resulting from the oxidation of sulfide minerals is buffered by the presence of carbonate or silicate minerals in the gangue rock and the resulting composition varies depending on the mineralogy of each particular mine site. CNDs are typically characterized by high concentrations of major cations (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) as well as distinct but relatively low concentrations of potentially toxic metals. The main difficulties for CND treatment are the variable effluent compositions encountered, the remoteness of mining sites and the specific particularities of each site (e.g., topography, temperature) (Calugaru et al. 2018)

In the mining industry, the implementation of gravity-fed passive reactors is considered a cost-effective technology to treat mining effluents after mine site closure. Inside these reactors, low-cost reactive materials interact with the contaminated effluent and dissolved metals can be sequestered on the substrate, via sorption mechanisms, or within the voids by precipitation mechanisms such as direct precipitation, co-precipitation or sorption onto newly formed precipitates (Neculita et al. 2008). Much of the knowledge concerning passive reactors comes from the treatment of acid mine drainage (AMD) for which the two most used systems are organic substrate based reactors (ex. passive biochemical reactors), promoting sulfate reduction and metal sulfide precipitation, and alkaline substrate based reactors, promoting metal hydroxide and carbonate precipitation (Skousen et al. 2017). Passive biochemical reactors typically require voluminous treatment systems with long hydraulic residence times (HRT), on the order of days, to achieve metal sequestration by sulfide precipitation (Neculita et al. 2007). Less voluminous systems, with HRTs on the order of minutes or hours, designed to promote sorption could be an economically viable option for the treatment of the typically lower metal and sulfate concentrations of CND.

Treatment strategies based on precipitation are highly dependent on HRT as the contact time between the substrate and the influent water influences the concentration of dissolved species in the pore water, and insufficient exposure time may not activate the desired precipitation reactions. Furthermore, water velocities, which depend on the HRT and on the system's

configuration, can affect the settlement and compaction of newly formed crystals, and high water velocities resulting from the use of low HRTs can reduce the longevity of the system by creating confined cavity volumes and short-circuiting (Claveau-Mallet et al. 2012). Precipitation based treatment strategies are also highly dependent on the influent water composition as it determines the precipitation reactions and sequestering mechanisms that may be activated by the circulation of this effluent through a reactive substrate. For example, in iron and manganese rich CNDs, precipitation of Fe and Mn (oxy)hydroxides may be used to sequester Fe, Mn as well as other metals that adsorb onto these newly formed hydroxide surfaces (de Repentigny et al. 2018; Trumm and Pope 2015). While treatment by precipitation eventually leads to system failure by clogging or by depletion or passivation of the substrate (Courcelles et al. 2011; Neculita et al. 2007), less is known about sorption-based treatment strategies and how they may be influenced by HRT, water velocity and influent water composition. Sorption reactions typically have high kinetic rates (Ali and Gupta 2006; Richard et al. 2020a; Richard et al. 2013) and, therefore, the use of shorter HRT and higher water velocities may not affect this type of removal mechanism as strongly. Sorption reactions begin quickly when the influent water is exposed to the substrate (Malamis and Katsou 2013) and thus no minimal contact time should be necessary to activate this mechanism. Nevertheless, HRT remains an important design parameter as precipitates may still form in reactors and enhance or reduce the overall performance of the system.

The low-cost and proximity of substrates to the mining sites have been identified as general guidelines for the selection of materials for passive reactors (Calugaru et al. 2018). For mines in close proximity to certain industries such as steel mills and power stations, low cost industrial waste products such as steel slag and ash may offer potential as alkaline substrates (Calugaru et al. 2017; de Repentigny et al. 2018; Warrender et al. 2011). For remote mining sites, natural locally available materials such as peat, compost and carbonate rocks might be an efficient and cost-effective option (Richard et al. 2020b). Studies comparing the longevity of different reactive materials under continuous flow conditions are scarce and, to the authors' knowledge, only one field pilot study by Warrender et al. (2011) compared low-cost materials for the treatment of a CND. Further work is required to identify the most promising low-cost substrates and designs for the treatment of CND in short-HRT systems.

In this study, three organic materials (wood ash, compost and calcite-amended peat) were compared in short-HRT (16.5 h) column experiments for the treatment of a Ni contaminated

neutral drainage. The objectives were to (1) compare the longevity of Ni removal and (2) to gain insight into the removal mechanisms for the different types of substrates.

5.2 Material and methods

5.2.1 Organic materials characterization and preparation

The compost was produced from green wastes and was provided by the City of Montreal (Québec, Canada). The wood ash, a mixture of bottom and fly ash from a wood and gas co-generation plant, was provided by Wood Ash Industries (Kirkland Lake, Ontario). The sphagnum peat moss was purchased from a local retailer (Home Depot, Montreal, Quebec). Materials were air dried, and the compost and peat moss were sieved to less than 5 mm. All organic materials were kept at room temperature in plastic containers until use. The pH (2 g substrate: 100 ml deionized water) was measured after mixing thoroughly for 20 seconds and letting stand for 1 hour. All pH measurements were carried out with a combination glass electrode (model Orion 9156BNWP, ThermoScientific), calibrated using three NIST-traceable buffer solutions (4.01, 7.00, and 10.00 at 25 °C), and a pH meter (model Orion Star A211 benchtop, ThermoScientific). The cation exchange capacity (CEC) of each substrate was determined in 1M NaOAc at pH 8.2 as per Chapman (1965). The total carbon (C_{TOT}) and total organic and graphitic carbon (C_{org+g}) were measured by combustion at 1400 °C in an induction furnace (model CS744, LECO Corporation) according to Ma. 310-CS 1.0 (CEAEQ 2013). Total organic and graphitic carbon (C_{org+g}) sample was prepared by dissolution of the solid inorganic carbon for at least one hour in a 50 % v/v HCl solution, filtering and analyzing the residual solid. Dissolved organic carbon (DOC) was analyzed on filtered (0.45 µm) extracts of slurries (20 g substrate (wet weight): 200 ml deionized water) shaken for 2 hours with a rotary agitator (150 RPM) at room temperature. The DOC was determined as the difference between the total and inorganic carbon according to Standard Method 5310 B (APHA 2005), using a DOHRMAN model DC-190 TOC analyzer. Specific surface area (SSA) was measured with a Micromeritics Gemini III 2375 surface analyzer using method BET PE2 AM-05 (Brunauer et al. 1938). The pH, CEC, C_{TOT} , C_{org+g} , DOC and SSA of fresh materials are presented along with post-column characterization results (Table 5.3). For wood ash only, the total organic carbon C_{org} was determined by titration according to MA.

405 – C 1.1 (CEAEQ 2014). The initial metal content of substrates (Table 5.5, SI) was measured by digesting 1 g (dry weight) of solid in HNO₃, HF, and HClO₄ in Teflon beakers according to method 3030 I. (APHA 1998) and analyzing filtrates at Maxaam Analytics Inc. laboratories by ICP-MS according to method MA.200-Mét. 1.2 (CEAEQ 2019).

5.2.2 Column reactor design, set up, operating conditions

The experimental set-up was comprised of six vertical Plexiglass columns of 12.7 cm inner diameter by 38 cm height, filled with materials (in duplicates): wood ash (WA1, WA2), compost (C1, C2) and peat-calcite (PC1 and PC2). Each column was equipped with the following plastic components: an inlet valve on the base plate, an open outlet port on the covering plate and three intermediate sampling ports equipped with septa located at 9.0 ± 0.2 cm (P1), 18.6 ± 0.3 cm (P2) and 27.9 ± 0.3 cm (P3) (Figure 5.6, SI). Perforated plastic plates and geotextiles (0.5 cm/s, Polyfelt TS 500) were used to enclose the materials within the columns, distribute the solution evenly through the base of each column (upward flow) and avoid fines washing. Prior to their insertion in the columns, materials were moistened with distilled water, and peat was mixed with calcium carbonate (ACS reagent grade) at a ratio of 0.1 g CaCO₃/g (dry weight). In columns, materials were lightly compacted in successive layers of about 6 cm and water content was determined by collecting at least two samples of the humid substrates and drying them at 60 °C until constant weight was obtained. A perforated plastic tube was placed between the top and covering plates to hold materials in place. The void volume was determined by weight method using the volume of the empty columns and the mass, density and specific gravity (Gs) of the materials (Chapuis et al. 1989). Gs was determined using water pycnometer method D854-14 (ASTM 2014) and porosity was calculated as the ratio between void volume and total volume (Table 5.1).

Table 5.1 Physical properties and hydraulic parameters of low-cost organic materials used in column experiments

	Gs	Porosity (%)	Density (g/cm ³)	Initial K _{sat} (cm/s)	Final K _{sat} (cm/s)	Q _{mean} (mL/min)	HRT _v (h)	HRT _{vP2} (h)
Wood ash ¹	2.10 ± 0.02	88.2 ± 0.3	0.25 ± 0.01	0.170 ± 0.049	0.015 ± 0.003	3.86 ± 0.23	16.5 ± 0.7	9.0 ± 0.1
Compost ¹	2.17 ± 0.01	69.8 ± 1.2	0.66 ± 0.03	0.016 ± 0.005 ²	0.018 ± 0.001	3.08 ± 0.19	16.1 ± 1.0	8.9 ± 0.0
Peat-calcite ¹	1.60 ± 0.01	87.1 ± 0.3	0.206 ± 0.005	0.057 ± 0.017	0.034 ± 0.009	3.68 ± 0.17	16.5 ± 0.1	9.3 ± 0.1

¹Results are expressed as mean ± standard deviation using n = 3 (Gs), n = 2 (porosity, density) n = 5-9 (Initial K_{sat}), n = 2-6 (Final K_{sat}), n = 66-109 (Q), n = 2 (HRT_v, HRT_{vP2}). ²

Value measured in C2 only as no gradient could be obtained in C1.

After set-up, columns were saturated by vacuuming and filling with distilled water (Chapuis et al. 1989), and gravity fed from bottom to top for a period of 3 to 7 days prior to initial hydraulic conductivity measurements. The initial hydraulic conductivity was evaluated with the constant-head method D2434-68 ASTM (2000) using gravity fed up-flow setup. For these measurements, open sandpipe piezometers were temporarily installed on P1 and P3 to measure the pore-water gradients within the saturated materials while flow rates were being recorded. Results from several successive determinations under various gradients (0.003-0.05) were used to calculate the initial hydraulic conductivity (k_{sat}) (Table 5.1, Figure 5.7-A, SI). Following the initial k_{sat} measurements, the columns were fed distilled water by peristaltic pumps (model 7520-35, Masterflex) for a period of 1 to 7 days and flow rates were adjusted to obtain a void volume hydraulic retention time (HRT_v) of about 16.5 hours. Additional k_{sat} measurements were conducted under pump feed and were within two standard deviations of the initial k_{sat} values. Overall, the water saturation step lasted 7 days for the compost columns, 8 days for the wood ash columns and 13 days for the peat-calcite columns.

The column experiment was initiated by removing piezometers and replacing the water flow by an upward synthetic CND flow. The experiment lasted 18, 12, and 11 weeks for compost, peat-calcite and wood ash columns respectively. The columns were kept at room temperature (23.3 ± 2.3 °C) for the duration of the experiment and mean flow rates (Q_{mean}) were used to calculate the full (HRT_v) and mid-column (HRT_{vP2}) void volume hydraulic retention times (Table 5.1). Towards the end of the experiment ($t = 11$ weeks for the wood ash and peat-calcite columns and $t = 15$ weeks for the compost columns), piezometers were reinstalled and final k_{sat} measurements (Table 5.1, Figure 5.7-B, SI) were performed as synthetic CND was pumped through the columns at the experimental flow rate. Final k_{sat} values were within two standard deviations of initial k_{sat} values for peat-calcite and compost and one order of magnitude lower than initial k_{sat} for wood ash. More details about the determination of hydraulic parameters are presented in SI.

5.2.3 Water quality, sampling and analysis

The composition of the synthetic CND used as influent in the column experiments was inspired by a grab effluent sample from the Lac Tio mine, a low-iron Ni-contaminated drainage originating from the waste piles of a massive ilmenite deposit located near Havre-Saint-Pierre (Québec, Canada) (Table 5.2). The pH of this effluent is generally between 6.5 and 7.8 and Ni

concentrations vary, occasionally exceeding the local provincial regulation (0.5 mg/L and 1 mg/L mean monthly and maximum acceptable concentrations, respectively) if not treated. The synthetic CND was prepared in a 120 L plastic barrel by dissolving salts in distilled water and its Ni concentration (4.05 mg/L), chosen as a worst-case scenario as well as to ensure analytical detection for a few months of column experiments, was much higher than field-measured Ni concentrations.

Table 5.2 Composition of an unfiltered field sample and of synthetic CND used in column experiments

Component	Unit	Lac Tio mine field sample	Synthetic CND ¹	DL	Source
Ca	mg/L	251	251 ± 9	-	CaSO ₄ · 2H ₂ O
Mg	mg/L	64	64.5 ± 2.8	-	MgSO ₄ · 7H ₂ O
Na	mg/L	66	74.7 ± 8.0	-	NaCl, NaNO ₃ , Na ₂ SO ₄
K	mg/L	4.6	4.68 ± 0.35	-	K ₂ SO ₄
Ni	mg/L	2.29	4.05 ± 0.21	0.01	NiSO ₄
Zn	mg/L	0.55	0.37 ± 0.08	0.01	ZnSO ₄ · 7H ₂ O
Mn	mg/L	0.37	0.40 ± 0.02	0.01	MnSO ₄ · H ₂ O
Co	mg/L	0.59	0.64 ± 0.02	0.01	CoCl ₂ · 6H ₂ O
SO ₄ ²⁻	mg/L	897	917 ± 43	0.2	Ca, Mg, Na, K, Zn and Mn sulfates
Cl ⁻	mg/L	84	85.2 ²	0.5	NaCl
NO ₃ ⁻	mg/L	1.92	0.8 ²	0.2	NaNO ₃
Alkalinity	mg/L CaCO ₃	46	10.6 ± 0.8	-	-
pH	-	7.25	6.90 ± 0.17	-	NaHCO ₃ , CO ₂
Eh	mV	-	661 ± 14	-	-

¹Results are expressed as mean ± standard deviation using n = 19 (Ni), n = 14 (other cations and SO₄), n = 34 (pH), n = 29 (Eh, alkalinity). ² Cl⁻ and NO₃⁻ concentrations were analyzed once by ion chromatography (model Thermo Scientific ICS 5000 AS-DP DIONEX).

The monitored parameters of the influent CND and of the treated water included pH, oxydo-reduction potential (ORP), alkalinity, dissolved organic carbon (DOC), and SO₄²⁻, Ni, Ca, Mg, K, Na, Zn, Co, Mn, and Fe concentrations. Samples for pH, ORP, alkalinity and Ni were taken at least bi-weekly at the inlet, mid column (P2) and outlet ports, while samples for sulfate and other cations were taken at least every 4 weeks at the inlet and outlet ports only. At mid-column ports, sampling was performed by inserting a needle in the septum and collecting the out-coming drip. All samples were filtered through 0.45 µm PVDF syringe filters except for pH, ORP and alkalinity determination. The ORP was measured immediately after sample collection using a

double-junction Ag/AgCl electrode, (model Cole-Parmer GH-59001-77), calibrated with an ORP standard solution (Orion, ThermoScientific), and pH meter (model Hanna HI-5521). The ORP readings are reported in millivolts (mV) with respect to the Standard Hydrogen Electrode (Eh). The pH was measured within 4 h of sample collection using a combined glass electrode (model Orion 9156BNWP, ThermoScientific), and pH meter (model Orion Star A211 benchtop, ThermoScientific). The total alkalinity (endpoint pH 4.5) was measured within 24 h of sample collection according to standard method 2320 B (APHA 1998). Filtered samples for metal analysis were acidified with 1 % HNO₃ (v/v), stored at 4 °C, and analyzed by atomic absorption spectrometry (AAS; Perkin-Elmer AAnalyst-200). Sulfates were measured within 30 hours by turbidimetry using a Lamotte (BaCl method 3665-SC, model SmartSpectro) or HACH (SulfaVer 4 method, model DR 6000) spectrophotometer. DOC samples were collected at the outlet by filling 15 ml centrifuge tubes and making sure no air was entrapped in the sample. Samples were stored at 4 °C and analyzed within 48 h.

Before columns were dismantled, the ORP was measured at all sampling ports (time = 11 week), along with the final dissolved Ni, Fe and sulfide concentrations (t = 11 weeks for wood ash and peat-calcite columns and at t = 17 weeks for compost columns). Sulfides were analyzed within 3 minutes of sampling using a HACH spectrophotometer (USEPA Methylene Blue Method, model DR 6000).

5.2.4 Tracer test

In order to confirm the calculated HRT_v, seven samples were taken at the outlet port during the initial 48 h of the CND feed, syringe filtered through 0.45 µm PVDF filters, and analyzed for sulfates in order to obtain breakthrough curves for each column (Figure 5.8, SI). Sulfates were used as a tracer because batch experiments (Richard et al. 2020b) have shown that sulfate concentrations remained constant in the presence of the solid substrates and preliminary column experiments have shown that outlet chlorine and sulfate concentrations described CND breakthrough equally well. Experimental hydraulic residence times (HRT_{exp(48h)}) were determined graphically as the time where half of the final outflow sulfate concentration was reached. The HRT_v, calculated for the material filled section of the columns, did not include the time of passage (1 to 3 hours) of the CND through the empty section of the columns located between the top perforated plate and the column's covering plate. For this reason, total void hydraulic

retention times ($\text{HRT}_{\text{v}_{\text{tot}}(48\text{h})}$) were determined for each column by combining the HRTv and the empty section HRT, using the flow rates measured during the first 48 hours of the CND experiment. Experimental $\text{HRT}_{\text{exp}}(48\text{h})$ values (19.5 ± 0.8 , 19.7 ± 0.5 , and 18.2 ± 1.1 for compost, peat-calcite and wood ash respectively) were within 2 hours of the calculated $\text{HRT}_{\text{v}_{\text{tot}}(48\text{h})}$ values (18.4 ± 0.4 , 17.8 ± 0.6 and 19.7 ± 0.4 for compost, peat-calcite and wood ash respectively).

5.2.5 Treatment and modeling of experimental data

Mid-column Ni breakthrough results for compost and peat-calcite columns were modelled using the dimensionless parameter method of Sauty (1980). This method allows an estimation of the Peclet (P_e) number using results of continuous injection tracer experiments (Peregoedova 2013). For the continuous injection of a tracer in a unidimensional field, the dimensionless equation for the restitution of the tracer (Eq. 5.1) is:

$$C_r(t_r, Pe) = 0.5 \left\{ \text{erfc} \left(\left(\frac{Pe}{4t_r} \right)^{\frac{1}{2}} (1 - t_r) \right) - \exp(Pe) \text{erfc} \left(\left(\frac{Pe}{4t_r} \right)^{\frac{1}{2}} (1 + t_r) \right) \right\} \quad (5.1)$$

where C_r is the normalized concentration defined as C/C_0 (where C_0 is the input concentration), t_r is the normalized time defined as t/t_{HRT} (where t_{HRT} is determined graphically and corresponds to the time when $C_r = 0.5$), and P_e is the Peclet number. First, the method was used to estimate the P_e number of the materials using the tracer test results (Figure 5.9, SI). Second, it was used to model Ni breakthrough using this predetermined P_e number. In this model the normalized volume V/V_{HRT} (where V_{HRT} is determined graphically and corresponds to the volume of CND treated when $C_r = 0.5$) was used instead of t_r .

5.2.6 Post-testing characterization

Columns were dismantled after 127 days (compost), 85 days (peat-calcite) and 78 days (wood ash) of operation after having successfully treated CND volumes of 530 L, 420 L and 415 L respectively. Upon dismantlement, 1.5-3.5 cm horizons of spent materials were sampled in the bottom (3-8 cm), middle (13-19 cm) and top (25-30 cm) sections of the columns. Materials were homogenized by mixing and divided into appropriate containers for different physicochemical characterization tests and stored at 4°C (if not dried or used immediately). Water contents were determined by drying 25-50 g of wet materials at 60°C until constant weight was obtained. The

pH, DOC, C_{TOT} and C_{org+g} were determined within one week of dismantlement using the same techniques as the ones used during the initial characterization. Spent solid mineralogy was evaluated on samples from top and bottom horizons of columns C2, PC2 and WA1 using a scanning electron microscope equipped with X-ray energy dispersion (SEM-EDS), model JEOL JSM-7600 (20 kV, 3 nA, 15 mm). Samples used for mineralogical characterizations were dried at 40°C upon dismantlement and stored at 4 °C for 7 weeks or less.

5.2.7 Chemical extractions following sequestration on spent organic materials

Ni fractionation and total Ni and Fe concentrations were determined within 6 weeks of dismantlement on 1 g (dry weight) samples using, respectively, a sequential extraction procedure (SEP) and an acid digestion procedure (method 3030 I, APHA (1998)). The five-step SEP (Zagury et al. 1997) was based on a procedure devised by Tessier et al. (1979) but used a different digestion method for the residual metal fraction. Briefly, the solid was placed in a polypropylene (PPCO) centrifuge tube and the operationally-defined fractions, extraction times, temperatures and solutions were: (F1) soluble and exchangeable (1 h, 21 °C, 8 mL of 1 M $MgCl_2$, pH 7), (F2) carbonate bound and specifically adsorbed (5 h, 21 °C, 8 mL of 1 M $NaOAc$, pH 5), (F3) reducible or bound to Fe-Mn oxides (6 h, 96 °C, 20 mL of 0.04 M $NH_2OH \cdot HCl$ in 25 % (v/v) $HOAc$), (F4) oxidizable or bound to organic matter (5 h, 85 °C, 20 mL of H_2O_2 - HNO_3 , NH_4OAc , pH 2), and (F5) residual fraction (HNO_3 , HF , $HClO_4$). Between each of the successive extractions, solids and liquids were separated by centrifugation. Once the supernatant solution was removed, the solid residue was rinsed twice by repeating the following procedure: 8 mL of deionized water was added, shaken manually for 30 seconds, centrifuged and removed. After centrifugation, the extracting and rinsing solutions were filtered through 0.45 μm PVDF syringe filters and analyzed by AAS for their Ni content. To determine the residual Ni fraction (F5), the solid residue was transferred to a Teflon beaker and digested according to method 3030 I. (APHA 1998).

5.2.8 Geochemical modeling

Equilibrium speciation calculations were performed for closed system conditions using the freeware VMINTEQ version 3.1 and the associated database (Gustafsson 2019). First, the effect of pH on Ni speciation in the synthetic CND at 23°C was modeled using the data from Table 5.2

(Figure 5.10, SI). Second, saturation indices in the treated water at $t = 0, 1, 4, 8, 11/12$ and 18 weeks were calculated using the following parameters: pH, Eh, DOC, alkalinity, Ca, Mg, K, Na, Mn, Fe, SO_4^{2-} and Cl^- .

5.3 Results and discussion

During all column experiments, the Ni concentrations measured in the treated water remained below or very close to the detection limit in all columns for the duration of the experiment (Figure 5.1-A). Mid-column (P2 port) Ni breakthrough (0.5 mg/L) was observed in the peat-calcite and compost columns and results were fit to the Sauty model using P_e values of 45 and 10, respectively (Figure 5.1-B). Mid-column Ni breakthrough was not reached in the wood ash columns after over 400 L of CND had been circulated. At mid-column, the longevity of Ni removal increased in the order peat-calcite < compost < wood ash and the volume of CND treated by the different columns at Ni breakthrough was estimated at 285 ± 20 L, 345 ± 70 L and > 450 L for the peat-calcite, compost and wood ash columns respectively. The mid-column results differed from the expected order of best performance (wood ash < peat-calcite < compost) based on maximal sorption capacity values obtained at circum-neutral pH (Richard et al. 2020b). Figures presenting the outflow concentrations of sulfate and other cations (Ca, Mg, K, Na, Mn and Fe) can be found in the SI (Figure 5.11, SI).

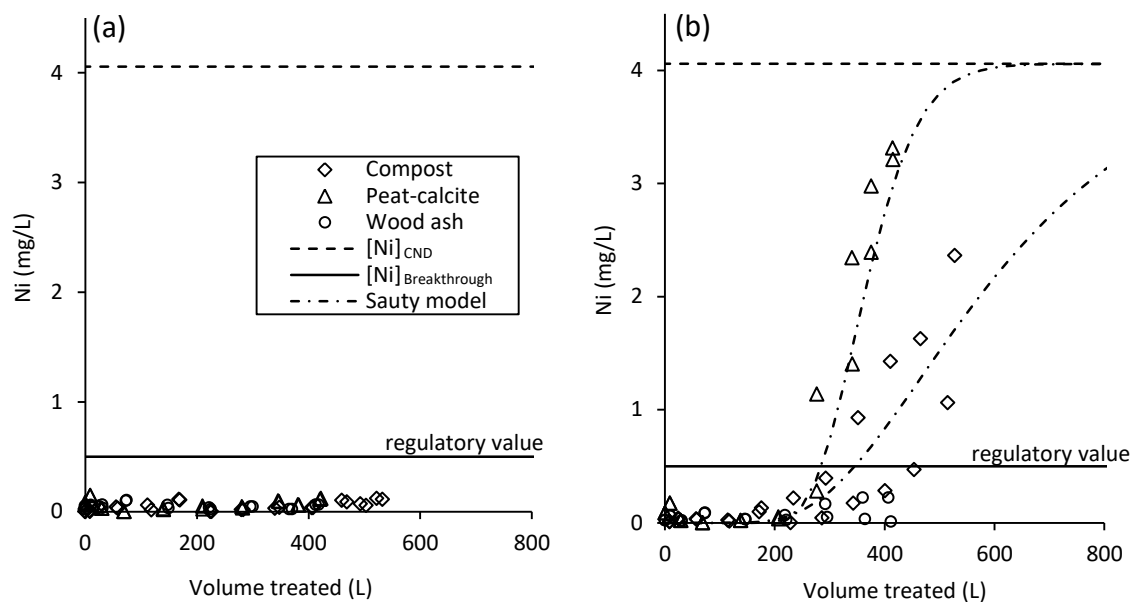


Figure 5.1 (a) Outlet dissolved Ni concentration (HRTv ~ 16.5 h). (b) Mid-column (P2 port) dissolved nickel concentrations with Sauty model fits (HRTvp2 ~ 9 h). Dashed line represents the mean inflowing Ni concentration.

In figures presenting Eh, pH, alkalinity and DOC temporal variation (Figure 5.2), values located on the origin of the x axis were measured just before the start of the CND feed and represent outflow conditions in the water-fed columns. The first measurement in the CND-fed columns was taken when outflow sulfate concentrations had reached their inflow concentrations ($t = 44 \pm 2$ hours). The pH of the compost and peat-calcite columns outlets, stable throughout the experiment, was identical to the inflowing CND pH for compost columns (6.96 ± 0.11) and higher than the inflowing pH for peat-calcite columns (7.52 ± 0.10), due to calcite dissolution. The pH of the wood ash column was high (10.96 ± 0.04) for the first week of the experiment, exceeding the regulatory value of 9.5 for the province of Quebec (Canada). It then decreased between $t = 1$ and 4 weeks (30 L and 150 L treated) and stabilised at 9.25 ± 0.12 until the end of the experiment. In wood ash, the dissolution of reactive Ca, Na and K oxides, hydroxides and carbonates increases the pH, with highly reactive fractions dominating during the initial reaction stages and more slowly reacting fractions, such as calcite, becoming significant thereafter (Demeyer et al. 2001; Ohno 1992; Ulery et al. 1993). Higher outlet Ca concentrations (148 % of inflowing [Ca]) at $t = 1$ week (30L treated) and higher but decreasing outlet K concentrations (from 200 % to 136 % of inflowing [K]) between 4 and 11 weeks (150 L and 400 L treated) may

be related to the dissolution of these reactive mineral phases (Figure 5.11, SI). Furthermore, X-ray diffraction results on similar wood ash materials supplied by Wood Ash Industries showed that calcite was significantly present in the material (Genty et al. 2012) and thus, calcite dissolution may have played a role in maintaining a high pH in these columns. The Eh was stable throughout the compost experiment (60 ± 12 mV). In peat-calcite columns, Eh decreased slightly (≈ 110 mV) over a period of 6 weeks (210 L treated) before stabilizing (130 ± 15 mV). In wood ash columns, Eh was variable in the first week of experiment (37-300 mV) and stabilized as of the second week (75 L treated) at a much higher value of 640 ± 15 mV. Alkalinity initially decreased in all columns over a period of 4 weeks (115-150 L treated) before stabilizing at 37 ± 5 mg/L CaCO_3 in compost and peat-calcite columns and 19 ± 3 mg/L CaCO_3 in wood ash columns. During the same initial 4 week period, DOC decreased slightly (up to 18 mg/L) in compost and peat-calcite columns before stabilizing around 6 ± 2 mg/L. Initial DOC values ($t = 0$) were higher in compost columns than in peat-calcite columns, likely due to the longer water saturation step in the peat-calcite columns. In wood ash columns, DOC remained stable and low (3 ± 1 mg/L) for the duration of the experiment. The low C_{org} value of wood ash (5.6 % w/w) may explain why very little organic carbon was released by these columns.

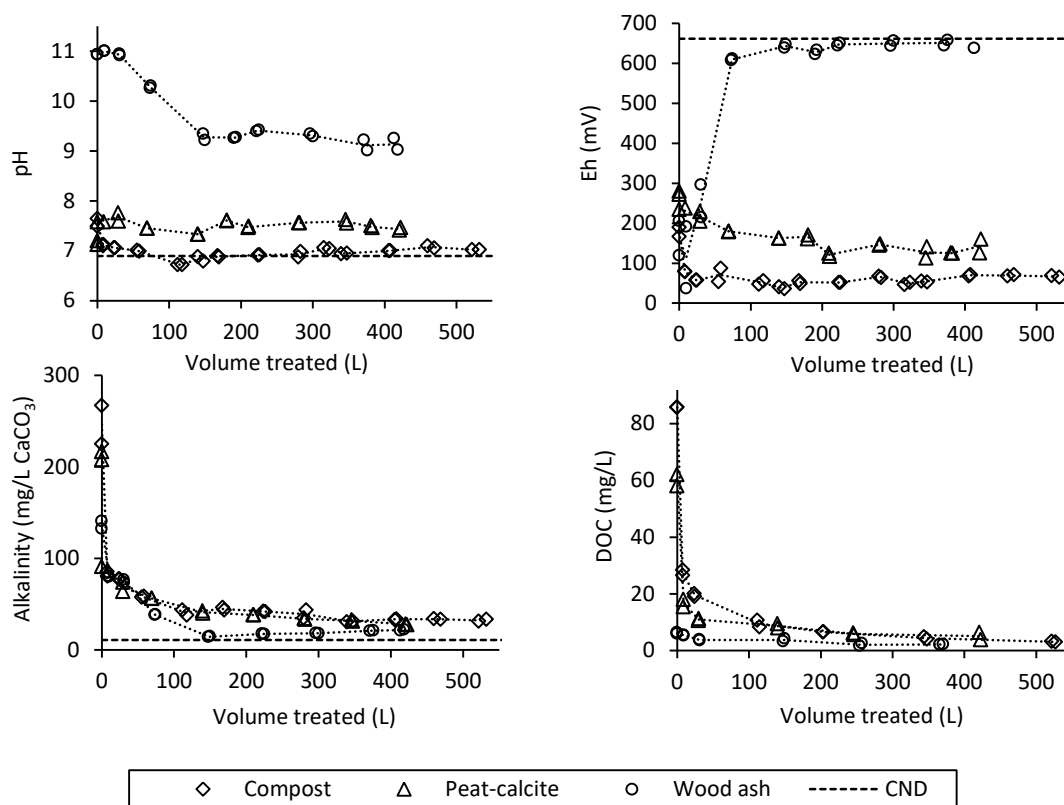


Figure 5.2 Variation of physicochemical parameters at column outlet port. Mean inflow parameters (when available) are represented by the straight dashed line.

5.3.1 Column profiles

The Eh, Fe and sulfides column profiles were built using liquid samples taken from the inlet (0 cm), P1 (9 cm), P2 (18.6 cm), P3 (27.9 cm) and outlet ports (33-35 cm) and represent the inlet, pore water, and outflow conditions within the columns (Figures 5.3 & 5.4). In these figures, the origin of the y axis represents the bottom of the columns. In compost and peat-calcite columns, important Eh decreases (400-550 mV) were observed between the entry and P1 ports in compost columns, and between P2 and P3 ports in peat-calcite columns. For wood ash columns, pore water Eh values remained constant and similar to the entry value for the entire height of the columns. Eh profiles indicated that pore water conditions became more reducing in the bottom of the compost columns and in the second half of the peat-calcite columns, while they remained highly oxidizing in the wood ash column.

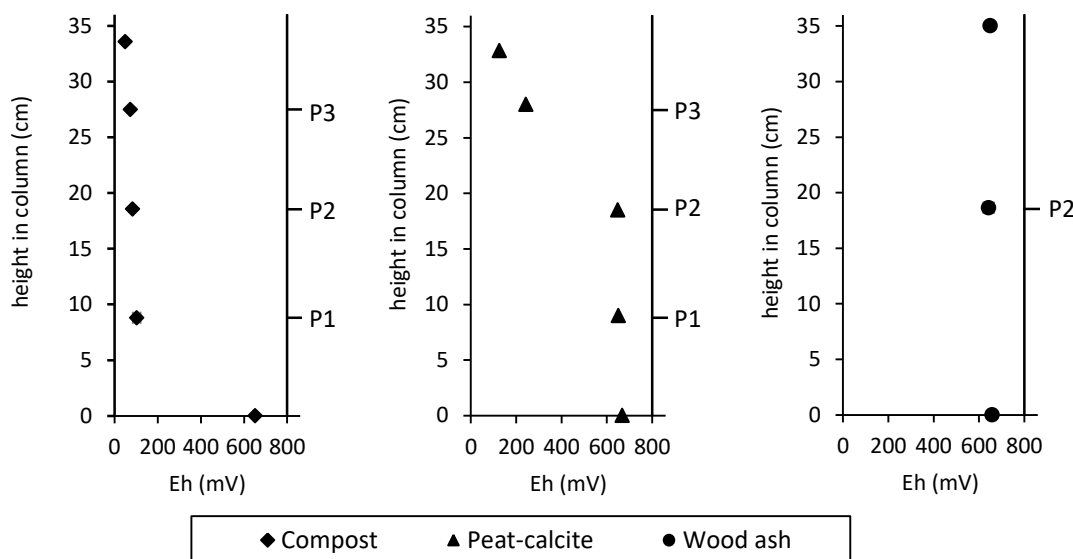


Figure 5.3 Mean Eh measurements in liquid samples taken from column ports at time =11 weeks.

Results are presented as the average parameter from duplicate columns with error bars representing one standard deviation from the mean.

Sulfides and Fe, absent from the synthetic CND composition (Table 5.2), were measured in the compost and peat-calcite column outflows (Figure 5.4) but remained below detection limits in wood ash columns (data not shown). Final sulfide and Fe profiles in compost and peat-calcite columns showed an increase in these parameters with height in the columns. Low sulfide concentrations ($< 110 \mu\text{g/L}$), detected at port P1 in the compost columns and at port P3 in the peat calcite columns, were measured in samples when Eh values fell below 250 mV. In compost columns, sulfide concentrations decreased between P3 and outlet ports probably due to the precipitation of black metastable Fe-sulfides (Figure 5.13, SI). Furthermore, the Eh values measured at the P3 (73 mV) and outlet ports (50 mV) of compost columns suggested early stage sulfate-reducing conditions (Figure 5.3), even though sulfate concentrations at the outlet remain relatively constant (Figure 5.11, SI). Pore water Fe concentrations were much lower in peat-calcite columns due to the lower Fe content of this material (Table 5.5, SI), and Fe-sulfide precipitates were not observed in these columns. In compost columns, the treated water Fe concentration decreased with time (Figure 5.11, SI), as reducible Fe was likely decreasing in the solid. Total Fe concentrations in the spent compost samples collected after dismantlement indicated that Fe concentrations were lower ($15900 \pm 200 \text{ mg/kg}$) in the bottom sections of the

columns than in the upper sections (18900 ± 900 mg/kg), where concentrations remained similar to the initial Fe content of the compost (Table 5.5, SI).

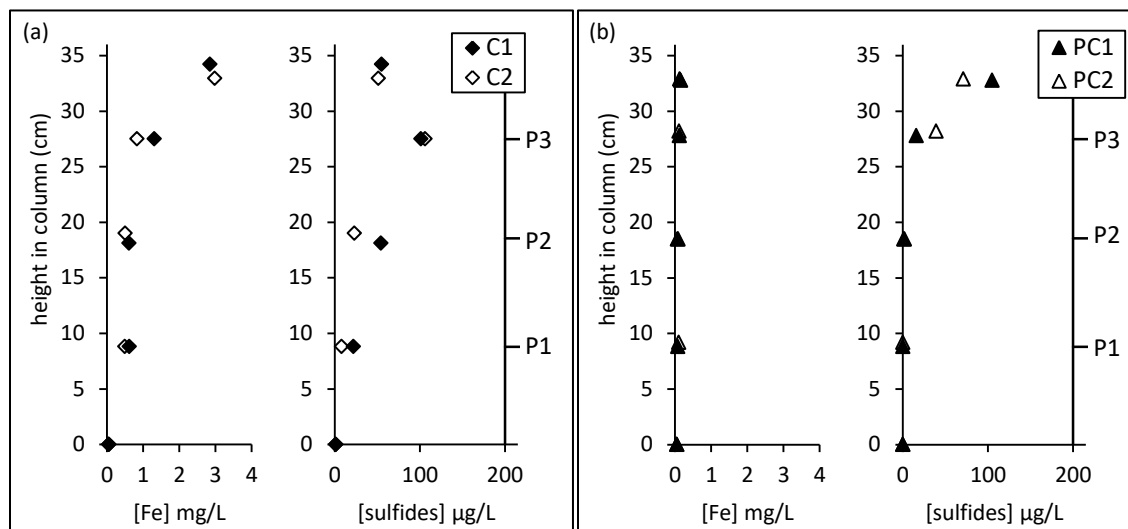


Figure 5.4 Final pore water Fe and sulfides concentrations in (a) compost columns (time = 17 weeks) and (b) peat-calcite columns (time = 11 weeks).

5.3.2 Post-testing characterization

The fresh materials characteristics are presented along with the post-experiment characterizations for each column (Table 5.3). The pH of the spent solid in peat-calcite and wood ash columns was lower than the initial pH of the material by up to 1.16 pH units and 1.75 pH units, respectively. This decrease in pH was likely due to the dissolution of calcite and other pH increasing minerals during the experiment. It was more pronounced in the bottom layers of columns than in the top layers, with a larger difference in the peat-calcite columns (0.62 pH units) than in the wood ash columns (0.33 pH units). The pH of the spent compost was identical within two standard deviations to the initial compost pH in all samples except for the bottom sample in C-1 in which the pH was slightly higher (0.31 pH units). The DOC of the spent solid was lower than the initial DOC of the material in all columns which is consistent with the continuous DOC loss at the column outlet (Figure 5.2). In compost and peat calcite columns, higher DOC values were measured in the top layers than in the bottom layers, while they remained constant and low in wood ash columns. The C_{TOT} was relatively constant between the spent materials and the materials. The total inorganic C, calculated as the difference between C_{TOT} and C_{org+g} , was higher in the top sections of the wood ash and peat-calcite columns than in the bottom sections, which

may be related to the more pronounced dissolution of carbonates in bottom sections. Both CEC and SSA values are traditionally presented on a weight basis but for fixed volume applications, it is relevant to compare these values on a volume basis. On this basis, the CEC of the fresh material increased in the order: wood ash < peat < compost, while the SSA, better correlated to the performance of the different materials in the present study, increased in the order: peat < compost < wood ash. The rate of sorption processes on porous solids such as wood ash is determined by intra-particle diffusion and may require days to reach a steady state (Inglezakis et al. 2019; Rees et al. 2014; Richard et al. 2020b; Tran et al. 2017). Hence the CEC experimental protocol used in the present study (Chapman 1965), where substrates and solutions are equilibrated at fixed pH (8.2) over short time periods (3 x 5 min), might not be best suited to evaluate the removal potential of this type of solid.

Table 5.3 Physicochemical characterization of fresh and post-treatment organic materials

			pH	Water content (% w/w)	DOC - water ext. (mg/L)	C _{TOT} (% w/w)	C _{org+g} (% w/w)	C _{inorg} (% w/w)	CEC (meq/100g) / (meq/cm ³)	SSA (m ² /g) / (m ² /cm ³)
Wood ash	Fresh materials ¹		10.74 ± 0.2	-	64.4 ± 8.0	48.6 ± 0.6	41.7 ± 2.0	6.9 ± 2.5	100 ± 5 / 0.25 ± 0.01	94.4 / 23.4
	Post-treatment materials	WA-1 (Bottom)	8.99	76.6	4.5	54.6	46.4	8.2	-	-
		WA-1 (Top)	9.31	70.9	4.7	53.9	37.6	16.3	-	-
		WA-2 (Bottom)	9.12	73.7	2.5	-	-	-	-	-
		WA-2 (Top)	9.45	71.0	1.5	-	-	-	-	-
Compost	Fresh materials ¹		7.98 ± 0.12	-	71.4 ± 3.6	16.8 ± 1.3	13.0 ± 2.3	3.8 ± 3.7	64 ± 5 / 0.42 ± 0.03	5.88 / 3.86
	Post-treatment materials	C-1 (Bottom)	8.29	51.8	8.2	-	-	-	-	-
		C-1 (Top)	8.13	49.9	13.1	-	-	-	-	-
		C-2 (Bottom)	8.18	50.1	9.5	18.9	16.5	2.4	-	-
		C-2 (Top)	8.10	47.0	11.2	17.3	14.9	2.4	-	-
Peat	Fresh materials ¹		5.07 ± 0.12	-	251 ± 6	50.2 ± 1.0	50.6 ± 0.1	0 ± 1	195 ± 4 / 0.40 ± 0.01	1.52 / 0.31
Peat-calcite	Fresh materials ¹		8.41 ± 0.12	-	-	-	-	-	-	-
	Post-treatment materials	PC-1 (Bottom)	7.25	79.6	6.5	-	-	-	-	-
		PC-1 (Top)	7.87	76.9	18.4	-	-	-	-	-
		PC-2 (Bottom)	7.30	80.8	7.7	50.4	48.1	2.3	-	-
		PC-2 (Top)	7.91	77.6	19.9	49.6	40.5	9.1	-	-

¹ Results are expressed as mean ± standard deviation using n=2 (DOC, C_{TOT}, C_{org+g}, n=3 (pH, CEC).

5.3.3 Chemical extractions following sequestration on spent organic materials

The sum of Ni concentrations in extraction solutions following the SEP are presented along with total digestion results (Table 5.4). Results of these extractions indicate that more Ni was retained in the bottom sections of the columns than in the top sections, and that top section Ni concentrations were only slightly higher (20-85 mg/kg) than fresh material Ni concentrations (Table 5.5). Middle section Ni concentrations were higher in the order peat-calcite > compost > wood ash, as expected based on final mid-column pore-water Ni concentrations (Figure 5.12, SI). Results of the SEP (Figure 5.5 & Table 5.6, SI) indicated that the fractionation of Ni differed between the top and bottom sections of columns. The residual fraction (F5) was proportionally lower in the bottom sections of all columns as the other fractions in this section retained most of the Ni. The Ni content of the residual fraction mainly originates from the material itself and thus, it is logical that this fraction decreased in comparison to the other fractions as it did not retain additional Ni. In bottom sections, Ni was retained predominantly on the reducible or bound to Fe-Mn oxides fraction (F3) for the wood ash columns (in agreement with mean Eh measurements in Figure 5.3) and the labile or mobile fraction (F1 + F2), representing the fraction that could become an environmental risk (Gosselin and Zagury 2020; Pinto and Al-Abed 2017), was higher for the compost (37 %) and peat-calcite (36%) columns compared to top section suggesting retention mechanisms such as ion exchange and specific adsorption in compost and peat-calcite.

Table 5.4 Ni concentrations in extracting solutions following SEP and total digestion of spent organic materials

		Sum of [Ni] in SEP (mg/kg) ¹	Total digestion [Ni] (mg/kg) ¹
Wood ash	Bottom	3490 ± 710	3960 ± 630
	Middle (WA-1)	55	44
	Top	66 ± 9	49 ± 2
Compost	Bottom	3290 ± 200	2990 ± 170
	Middle (C-2)	317	337
	Top	51 ± 11	52 ± 17
Peat-calcite	Bottom	4910 ± 290	4250 ± 140
	Middle (PC-2)	2270	1980
	Top	55 ± 41	43 ± 26

¹Results are expressed as mean ± standard deviation using n = 2 (duplicate columns), except for the mid-column samples for which only one column was sampled.

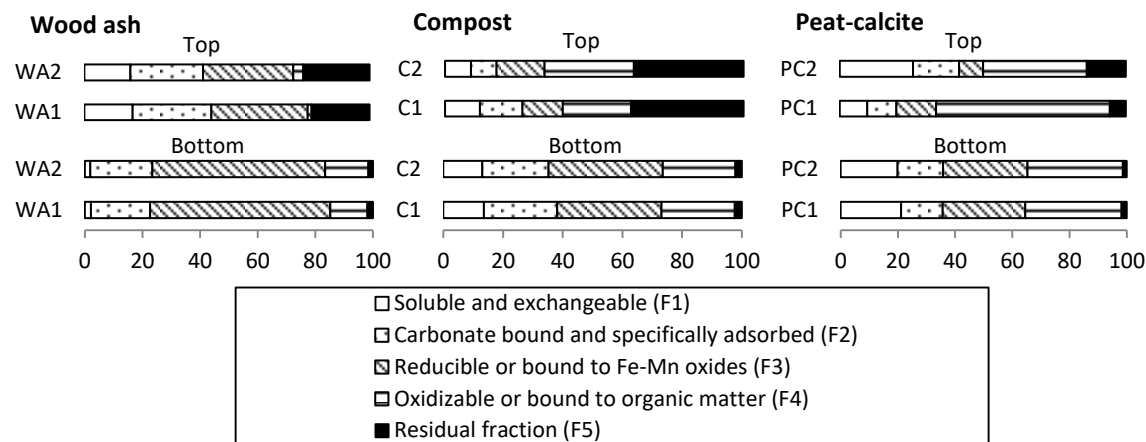


Figure 5.5 Fractionation of Ni, according to the SEP applied to spent organic materials sampled from bottom and top sections of columns at dismantlement.

5.3.4 Column performance, substrate properties and scale-up

The SSA values of compost and peat (Table 5.3) were lower than that of wood ash and yet, in short-term (1 day) batch experiments, under circum-neutral conditions, these materials adsorbed more Ni than wood ash because of their organic surface functional groups (Richard et al. 2020a). At higher pH (8) and longer exposure times (more than 2 days), the Ni removal efficiency of wood ash increased in batch experiments and the three materials performed equally well (Richard et al. 2020b). In the present study, pH values of wood ash effluent were 1.75 to 4 pH unit higher than those of compost and peat-calcite columns (Figure 5.2), due to the higher solid: solution ratios in column experiments in comparison to batch tests. At higher pH, the net solid surface charge becomes more negative, and the sorption of cationic metals onto solids is typically increased. Hence the combination of high pH and high SSA values might explain to some extent the better performance of wood ash columns versus compost and peat-calcite columns. A high pH material (peat fly ash) was also observed to outperform compost for the removal of metal cations (Zn, Cd, Pb) in a field study by Warrender et al. (2011).

When the pH of the synthetic CND is increased above 7.79, oversaturated Ni carbonate ($\text{NiCO}_{3(s)}$, $K_{sp} = 10^{-11.2}$) and hydroxide ($\text{Ni(OH)}_{2(c)}$, $k_{sp} = 10^{-10.79}$) phases become dominant over the dissolved Ni species, for closed system conditions and in the absence of a solid substrate. Hence, in high pH columns, Ni could be removed via precipitation mechanisms. While k_{sat}

decreased slightly in wood ash columns during the experiment (Table 5.1), newly formed precipitates were not observed upon dismantlement or during the SEM-EDS analysis.

During the two week high pH phase at the beginning of the wood ash experiment, a small amount of white precipitate, presumably calcite, formed in the treated water upon their exposure to atmospheric conditions. During this period, calcite saturation indexes (SI_{calcite}) were >1.5 (Figure 5.14, SI), a threshold value above which calcite precipitation in solution can be expected (Ford and Williams 2007; Riley and Mayes 2015). This is a concern with the use of alkaline materials such as wood ash as calcite precipitation in the treated water may smother benthic habitats and affect fish and invertebrate populations (Hull et al. 2014; Koryak et al. 2002). In compost columns, treated water were oversaturated with respect to a suite of Fe oxides, and rust color precipitates were observed in all samples upon their aeration.

The ratios between the volumes of CND treated when mid-column Ni breakthrough was reached and the volume of material in the lower section of columns (below P2) were scaled linearly to estimate the approximate volume of each material that would be required to maintain a Ni contaminated effluent (4.05 mg/L Ni) with a flow rate of 10 m³/h below breakthrough (< 0.5 mg/L Ni) for a period of one year. The estimated volumes of materials required for compost (600 ± 140 m³) and peat-calcite (720 ± 50 m³) treatment cells were relatively close, as the low Ni breakthrough concentration (0.5 mg/L) intersects the very bottom of the S-shaped curves (Figure 5.1-B). Results from the wood ash columns only allowed the prediction of an upper limit (< 500 m³) to the volume of material required for a treatment cell.

5.4 Conclusion

Compost, peat-calcite and wood ash column reactors (4.8 L) continuously treated more than 400 L of synthetic CND containing 4.05 mg/L of Ni over a period of 11 to 14 weeks at HRT_v of ~ 16.5 h. Reducing conditions were observed in compost and peat-calcite columns with suggestion of early stages of sulfate reduction and metal sulfide precipitation, for compost columns only. At the end of columns' operation, Ni breakthrough (0.5 mg/L Ni) was reached at mid-column (HRT_{vP2} ~ 9 h) in peat-calcite and compost columns while increasing Ni concentrations (up to 0.22 mg/L) were measured in wood ash columns. Column performance increased in the order peat-calcite $<$ compost $<$ wood ash and a sequential extraction procedure suggested that the

sequestered Ni was potentially less mobile in the wood ash residue than in the other spent organic materials. Sorption is thought to be the main Ni removal mechanism in the lower, Ni-rich, sections of columns and the better performance of wood ash was attributed to the pH increasing properties of this material. The depletion of pH increasing minerals, or the precipitation of sulfides may affect Ni removal capacities in the upper section of columns (between HRTv of ~ 9 h and ~ 16.5 h), and further testing is warranted to evaluate the performance of the materials at longer HRT. Scaling the mid-column results to full-scale showed that cell sizes designed for a one-year treatment of a high discharge ($10 \text{ m}^3/\text{h}$) Ni contaminated (4.05 mg/L) neutral effluent would vary between less than 500 m^3 for wood ash and $720 \pm 50 \text{ m}^3$ for peat-calcite. Further investigations are needed to assess whether cell sizes could be reduced via material compaction and whether the use of higher water velocities would affect Ni removal capacities. Moreover multi-step treatment systems might be an option worth investigating for the passive treatment of CND. These systems could take advantage of the removal capacity of wood ash as a first step and of the low pH of peat as a second step for additional adsorption and pH adjustment.

5.5 Appendix A. Supplementary material

Determination of hydraulic parameters

During column experiment, flow rates were kept constant in order to avoid undesirable geochemical perturbations to the dynamic system, and therefore, the measurements of hydraulic parameters were limited to the use of these experimental flow rates. Measuring the hydraulic conductivity of the relatively high conductivity materials of this study using low flow rates was difficult and sometimes impossible due to the small (<0.4cm) to inexistent difference in head. During initial hydraulic conductivity measurements on the gravity fed up-flow setup, an origin-based linear correlation was observed between the flow rates and gradients measured during hydraulic conductivity tests on wood ash ($R^2 = 0.79$) and peat-calcite ($R^2 = 0.68$) columns, confirming the validity of these initial k_{sat} measurements. This correlation was not present during hydraulic conductivity tests with the C2 column. Final hydraulic conductivity measurements were performed under synthetic CND feed to avoid using distilled water and perturbing the system's geochemistry. During these measurements, the height of head in piezometers (58.7-63.6 cm) were lower than for hydraulic conductivity tests with distilled water (85.9-86.3 cm), but the difference in head between piezometers was comparable.

Table 5.5 Elemental composition (mg/kg) of solid organic materials.

Parameter	Peat	Compost	Wood ash
Al	2700	42000	9000
As	0.3	6.5	12.9
Ba	130	490	1100
B	36	25	110
Be	<DL	0.74	<DL
Bi	<DL	2.9	<DL
Ca	4900	52000	130000
Cd	0.11	0.54	4.4
Co	0.4	6.4	3.9
Cr	3	42	3.5
Cu	2	120	64
Fe	2000	19000	4100
K	930	12000	19000
Mg	3000	10000	10000
Mn	35	420	3800
Mo	0.16	2.6	5.9
Na	2000	10000	4500
Ni	1.3	16	14
Pb	1.3	48	12
Sb	<DL	1.1	<DL
Se	0.43	1.3	<DL
Sn	<DL	7	<DL
Ti	120	1000	380
Zn	31	270	510

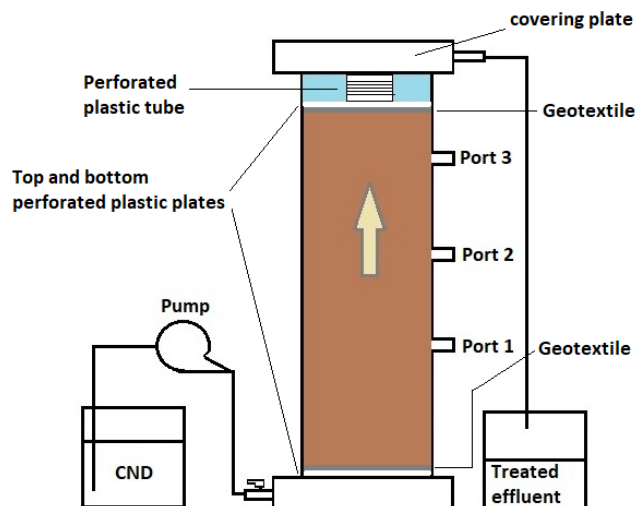


Figure 5.6 Setup of up flow column reactors.

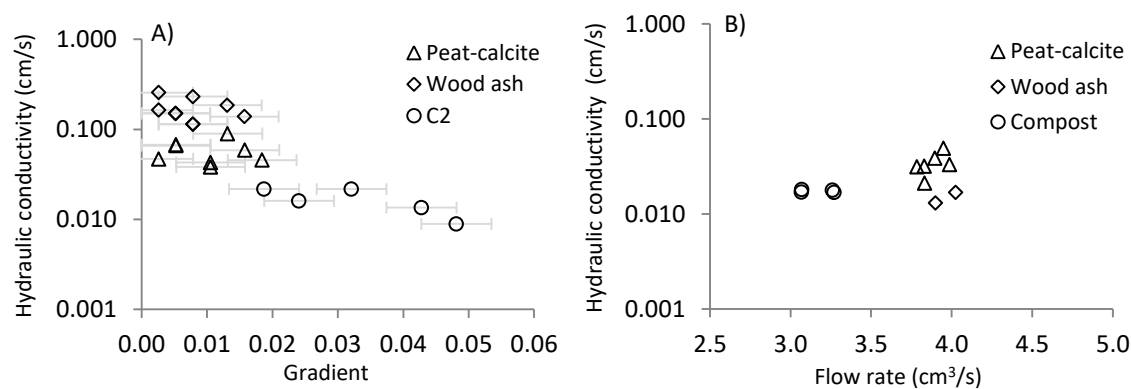


Figure 5.7 Initial hydraulic conductivity measurements inside the gravity fed columns under varying gradients. (B) Final hydraulic conductivity measurements inside the synthetic CND fed columns as a function of flow rates.

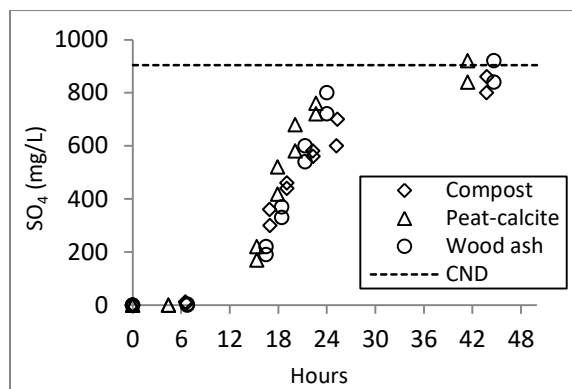


Figure 5.8 Sulfate breakthrough curves measured at the outlet port during tracer test. Dashed line represents the mean inflow sulfate concentration.

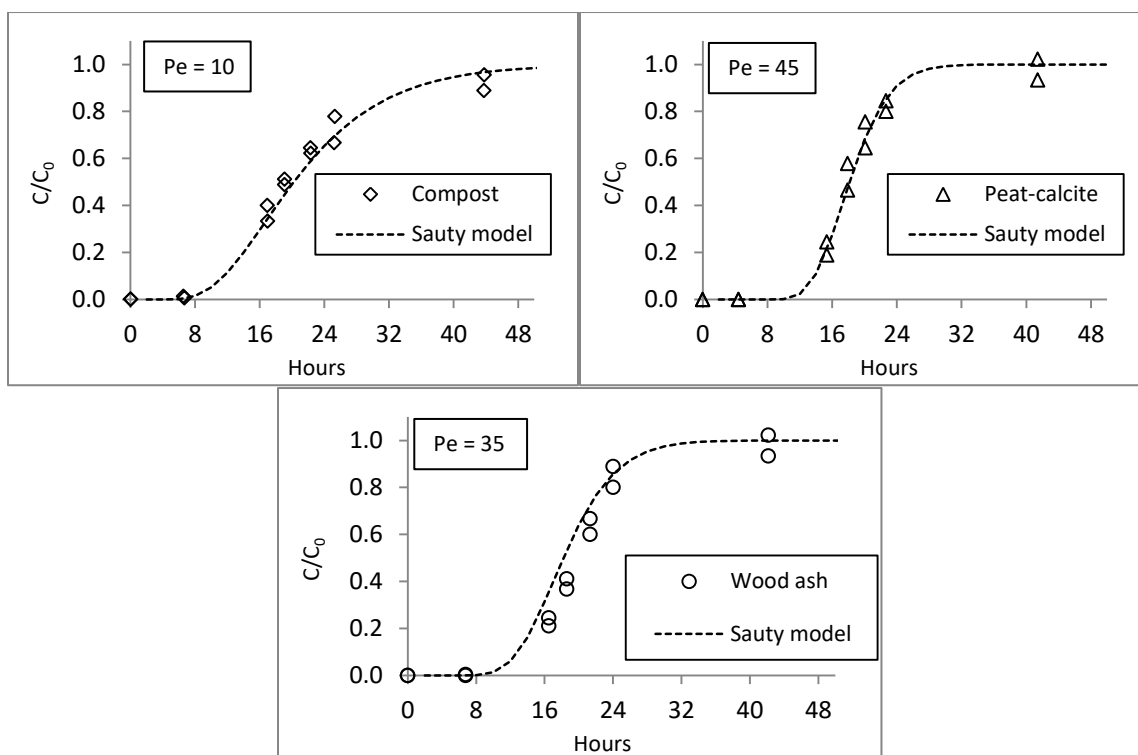


Figure 5.9 Normalised sulfate breakthrough curves measured during tracer test with Sauty model fits. In model fits, t_{HRT} corresponds to $HRT_{exp(48h)}$ values. P_e number was determined by visual adjustment of the model to the experimental data.

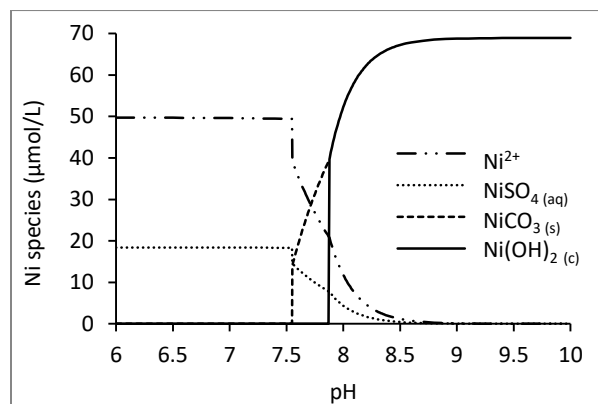
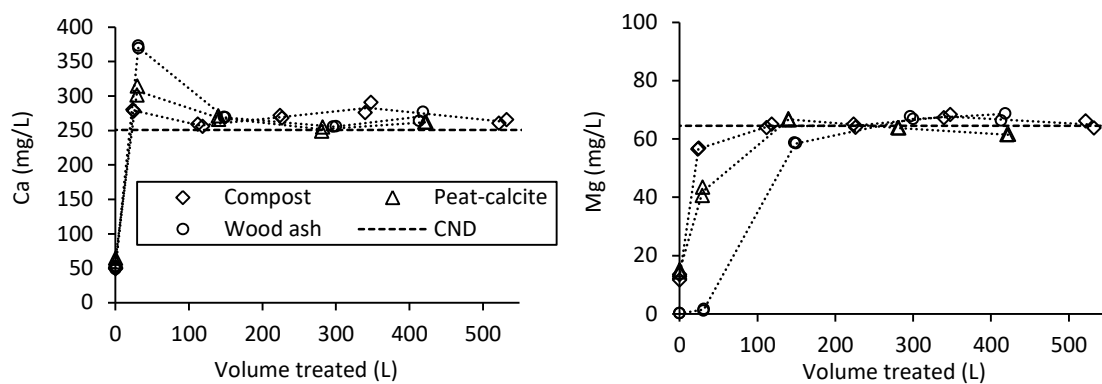


Figure 5.10 Nickel speciation in synthetic CND as a function of pH under closed system conditions using data from Table 5.1 ($[\text{Ni}]_{\text{tot}} = 4.05 \text{ mg/L}$ or $69 \mu\text{mol/L}$). Species with concentrations below $1 \mu\text{mol/L}$ are not presented.



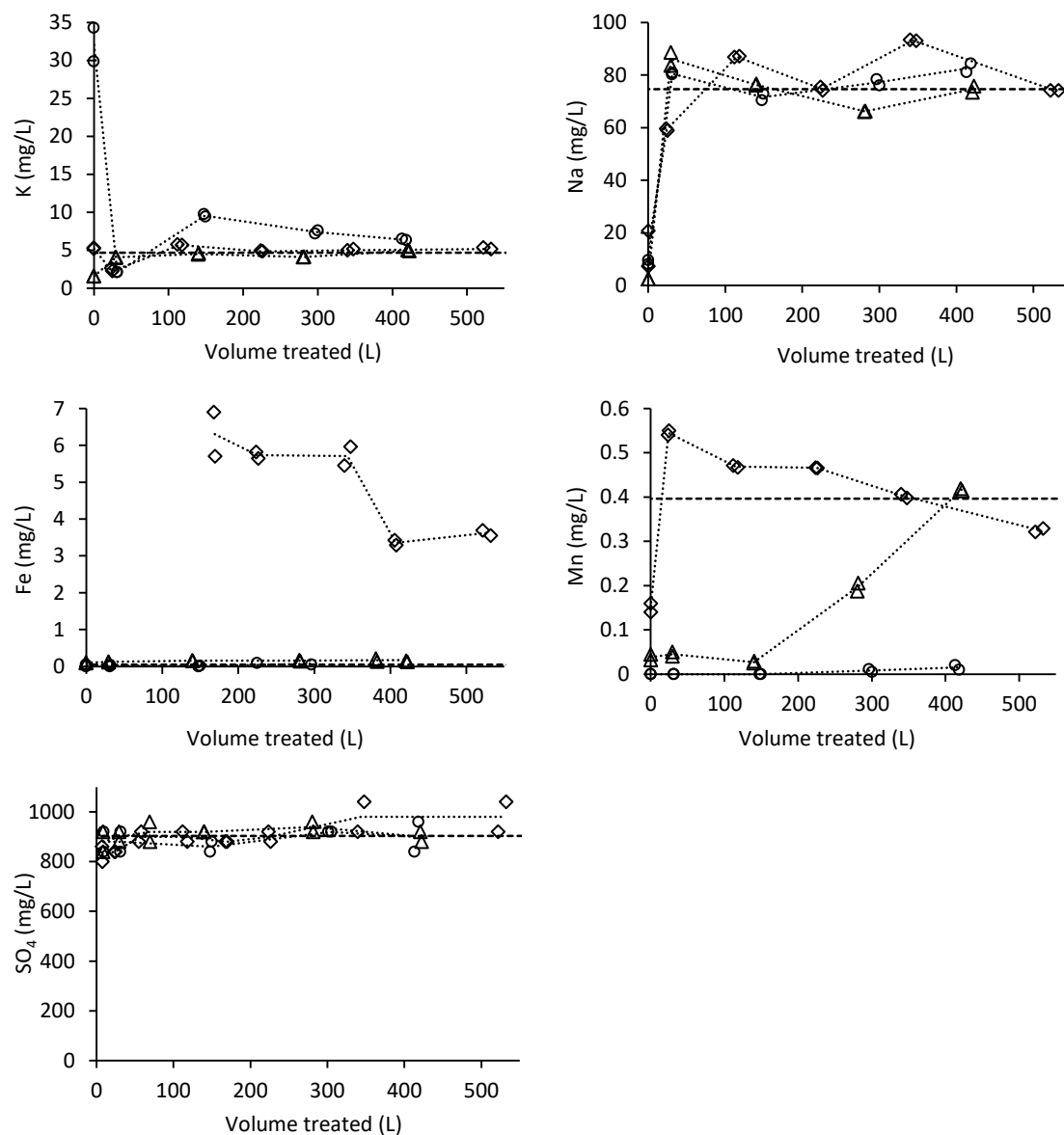


Figure 5.11 Outflow cation and sulfate concentrations during column experiments. Mean inflow cation and sulfate concentrations are represented by the straight dashed line. Iron concentrations were not analysed in the first 6 weeks of the compost experiment.

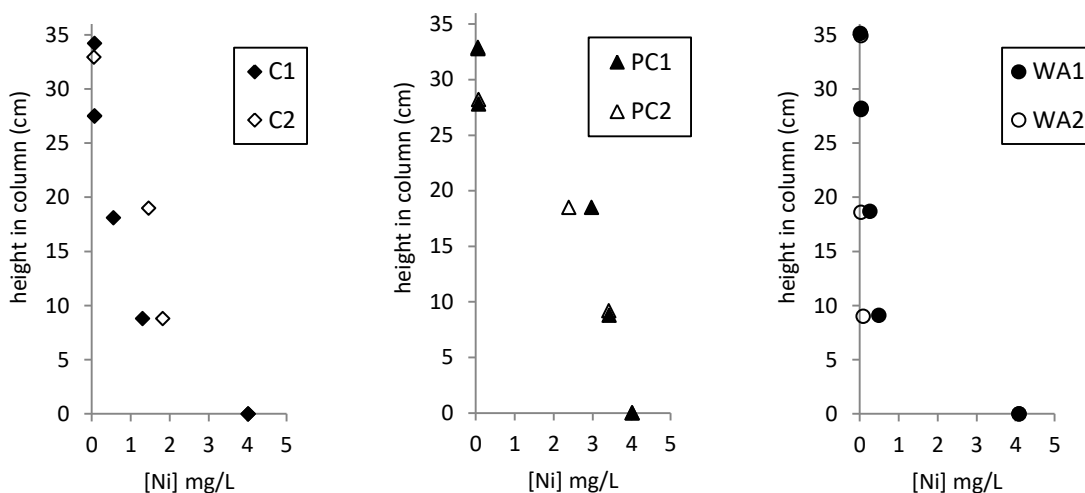


Figure 5.12 Final pore water nickel concentrations in columns taken at time =11 weeks for the wood ash and peat-calcite columns and at time = 17 weeks for the compost columns. The y axis represents the height of the sampling port in columns.

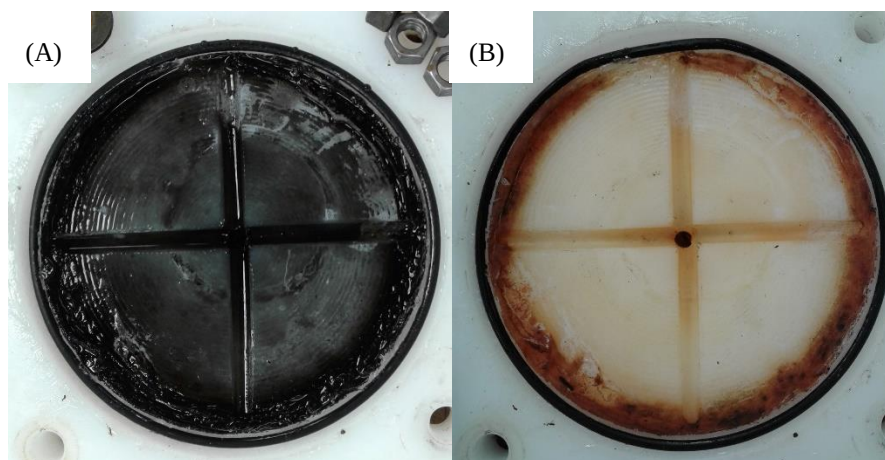


Figure 5.13 Iron precipitates on one of the compost columns top covering plate. Pictures taken (A) the day of dismantlement and (B) two weeks after dismantlement.

Table 5.6 Nickel concentrations in extraction solutions following SEP on spent organic materials recovered from bottom and top sections of columns at dismantlement. An operational definition of each fraction can be found in text.

		Bottom (mg/kg) ¹	Middle (mg/kg) ²	Top (mg/kg) ¹
Wood ash	F1	69 ± 20	11	11 ± 1
	F2	768 ± 124	18	18 ± 1
	F3	2150 ± 500	19	21 ± 2
	F4	444 ± 46	< DL	1.5 ± 1.1
	F5	62 ± 20	7	14 ± 3
Compost	F1	418 ± 28	8.5	4.8 ± 0.2
	F2	781 ± 92	25	5.7 ± 1.0
	F3	1220 ± 20	123	7.7 ± 2.2
	F4	802 ± 51	142	14 ± 5
	F5	76 ± 9	19	19 ± 3
Peat-calcite	F1	835 ± 28	228	5.4 ± 0.8
	F2	750 ± 68	346	6.3 ± 2.3
	F3	1380 ± 95	641	6.3 ± 6.0
	F4	1866 ± 92	1030	33 ± 31
	F5	77 ± 10	21	3.9 ± 0.6

¹Results are expressed as mean ± standard deviation of the [Ni] from n = 2 (duplicate columns). ²Results obtained with single samples from columns C2, PC2, WA1.

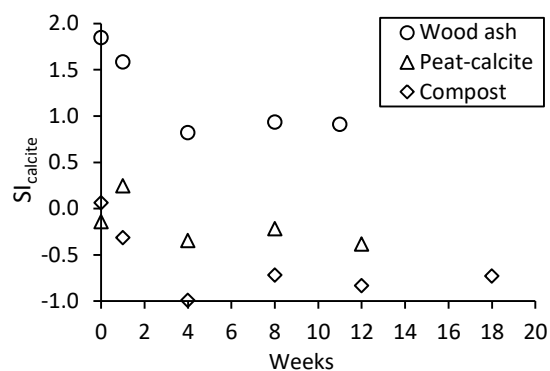


Figure 5.14 Temporal evolution of calcite saturation indexes according to Vminteq models performed using the monitored parameters (pH, E_H, alkalinity, DOC, Ca, Mg, K, Na, Mn, Fe, SO₄²⁻ and Cl⁻) in treated waters.

5.6 References

- Ali A, Gupta VK (2006) Advances in water treatment by adsorption technology *Nature Protocols* 1:2661-2667
- APHA (1998) Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th edn. American Public Health Association, Washington, D.C.
- APHA (2005) Standard methods for the examination of water and wastewater. 21st edn. American Public Health Association, Washington, D.C.
- ASTM (2000) 2434-68 —Standard Test Method for Permeability of Granular Soils (Constant Head). In: Annual book of ASTM standards. West Conshohocken, PA,
- ASTM (2014) D854-14, - Standard Test Method for Specific Gravity of Soil Solids by Water Pycnometer. In: Annual book of ASTM standards. West Conshohocken, PA,
- Brunauer S, Emmett PH, Teller E (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers *Journal of the American Chemical Society* 60:309-319
- Calugaru IL, Neculita C-M, Genty T, Zagury GJ (2018) Metals and metalloids treatment in contaminated neutral effluents using modified materials *Journal of Environmental Management* 212:142-159 doi:10.1016/j.jenvman.2018.02.002
- Calugaru IL, Neculita CM, Genty T, Bussiere B, Potvin R (2017) Removal of Ni and Zn in contaminated neutral drainage by raw and modified wood ash *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 52:117-126 doi:10.1080/10934529.2016.1237120
- CEAEQ (2013) Détermination du carbone et du soufre: méthode par combustion et dosage par spectrophotométrie infrarouge, Méthode MA.310-CS 1.0.
<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA310CS10.pdf>. Accessed 2019-06-18 2019
- CEAEQ (2014) Détermination du carbone organique total dans les solides: dosage par titrage, Méthode MA. 405 - C 1.1. <http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA310CS10.pdf>. 2018
- CEAEQ (2019) Détermination de l'alcalinité et de l'acidité: méthode titrimétrique automatisée, Méthode MA. 315 - Alc-Aci 1.0.

<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA315AlcAc10.pdf>. Accessed 2019-06-18
2019

- Chapman HD (1965) Cation exchange capacity. In: Black CA (ed) *Methods of Soil Analysis*. American Society of Agronomy, Madison, Wis, pp 891-901
- Chapuis RP, Baass K, Davenne L (1989) Granular soils in rigid-wall permeameters - method for determining the degree of saturation *Canadian Geotechnical Journal* 26:71-79
doi:10.1139/t89-008
- Claveau-Mallet D, Wallace S, Comeau Y (2012) Model of phosphorus precipitation and crystal formation in electric arc furnace steel slag filters *Environmental Science and Technology* 46:1465-1470 doi:10.1021/es2024884
- Courcelles B, Modaressi-Farahmand-Razavi A, Gouvenot D, Esnault-Filet A (2011) Influence of precipitates on hydraulic performance of permeable reactive barrier filters *International Journal of Geomechanics* 11:142-151 doi:10.1061/(asce)gm.1943-5622.0000098
- de Repentigny C, Courcelles B, Zagury GJ (2018) Spent MgO-carbon refractory bricks as a material for permeable reactive barriers to treat a nickel- and cobalt-contaminated groundwater *Environmental Science and Pollution Research* 25:23205-23214
doi:10.1007/s11356-018-2414-3
- Demeyer A, Nkana JCV, Verloo MG (2001) Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: an overview *Bioresource Technology* 77:287-295
doi:10.1016/s0960-8524(00)00043-2
- Ford DC, Williams PW (2007) *Karst Geomorphology and Hydrology*. Unwin Hyman, London, UK
- Genty T, Bussiere B, Benzaazoua M, Zagury GJ (2012) Capacity of wood ash filters to remove iron from acid mine drainage: Assessment of retention mechanism *Mine Water and the Environment* 31:273-286 doi:10.1007/s10230-012-0199-z
- Gosselin M, Zagury GJ (2020) Metal(loid)s inhalation bioaccessibility and oxidative potential of particulate matter from chromated copper arsenate (CCA)-contaminated soils *Chemosphere* 238 doi:10.1016/j.chemosphere.2019.124557

- Gustafsson JP (2019) Visual MINTEQ ver. 3.1
- Hull SL, Oty UV, Mayes WM (2014) Rapid recovery of benthic invertebrates downstream of hyperalkaline steel slag discharges *Hydrobiologia* 736:83-97 doi:10.1007/s10750-014-1894-5
- Inglezakis VJ, Fyrrillas MM, Park J (2019) Variable diffusivity homogeneous surface diffusion model and analysis of merits and fallacies of simplified adsorption kinetics equations *Journal of Hazardous Materials* 367:224-245 doi:10.1016/j.jhazmat.2018.12.023
- Koryak M, Stafford LJ, Reilly RJ, Magnuson MP (2002) Impacts of steel mill slag leachate on the water quality of a small Pennsylvania stream *Journal of Freshwater Ecology* 17:461-465 doi:10.1080/02705060.2002.9663921
- Malamis S, Katsou E (2013) A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms *Journal of Hazardous Materials* 252-253:428-461
- Neculita CM, Zagury GJ, Bussière B (2007) Passive treatment of acid mine drainage in bioreactors using sulfate-reducing bacteria: Critical review and research needs *Journal of Environmental Quality* 36:1-16 doi:10.2134/jeq2006.006
- Neculita CM, Zagury GJ, Bussière B (2008) Effectiveness of sulfate-reducing passive bioreactors for treating highly contaminated acid mine drainage: II. Metal removal mechanisms and potential mobility *Applied Geochemistry* 23:3545-3560 doi:10.1016/j.apgeochem.2008.08.014
- Nordstrom DK, Blowes DW, Ptacek CJ (2015) Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update *Applied Geochemistry* 57:3-16 doi:10.1016/j.apgeochem.2015.02.008
- Ohno T (1992) neutralization of soil acidity and release of phosphorus and potassium by wood ash *Journal of Environmental Quality* 21:433-438 doi:10.2134/jeq1992.00472425002100030022x
- Peregoedova A (2013) Étude expérimentale des propriétés hydrogéologiques des roches stériles à une échelle intermédiaire de laboratoire. M.Sc.A., École Polytechnique, Montréal (Canada)

- Pinto PX, Al-Abed SR (2017) Assessing metal mobilization from industrially lead-contaminated soils located at an urban site *Applied Geochemistry* 83:31-40
doi:10.1016/j.apgeochem.2017.01.025
- Rees F, Simonnot MO, Morel JL (2014) Short-term effects of biochar on soil heavy metal mobility are controlled by intra-particle diffusion and soil pH increase *European Journal of Soil Science* 65:149-161 doi:10.1111/ejss.12107
- Richard D, Mucci A, Neculita CM, Zagury GJ (2020a) Comparison of organic materials for the passive treatment of synthetic neutral mine drainage contaminated by nickel: Adsorption and desorption kinetics and isotherms *Water Air and Soil Pollution* (submitted)
- Richard D, Mucci A, Neculita CM, Zagury GJ (2020b) Comparison of organic materials for the passive treatment of synthetic neutral mine drainage contaminated by nickel: Short- and medium-term batch experiments *Applied geochemistry* (submitted)
- Richard D, Sundby B, Mucci A (2013) Kinetics of manganese adsorption, desorption, and oxidation in coastal marine sediments *Limnology and Oceanography* 58:987-996
doi:10.4319/lo.2013.58.3.0987
- Riley AL, Mayes WM (2015) Long-term evolution of highly alkaline steel slag drainage waters *Environ Monit Assess* 187 doi:10.1007/s10661-015-4693-1
- Sauty JP (1980) Analysis of hydrodispersive transfer in aquifers *water Resour Res* 16:145-158
- Skousen J, Zipper CE, Rose A, Ziemkiewicz PF, Nairn R, McDonald LM, Kleinmann RL (2017) Review of passive systems for acid mine drainage treatment *Mine Water and the Environment* 36:133-153
- Tessier A, Campbell PGC, Bisson M (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals *Analytical Chemistry* 51:844-851
- Tran HN, You S-J, Hosseini-Bandegharaei A, Chao H-P (2017) Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review *Water research* 120:88-116 doi:10.1016/j.watres.2017.04.014

- 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 and the Environment* 34:430-441 doi:10.1007/s10230-015-0355-3
- Ulery AL, Graham RC, Amrhein C (1993) Wood-ash composition and soil-ph following intense burning *Soil Science* 156:358-364 doi:10.1097/00010694-199311000-00008
- Warrender R et al. (2011) Field trials of low-cost reactive media for the passive treatment of circum-neutral metal mine drainage in Mid-Wales, UK *Mine Water and the Environment* 30:82-89 doi:10.1007/s10230-011-0150-8
- Zagury GJ, Colombano SM, Narasiah KS, Ballivy G (1997) Neutralization of acid mine tailings by addition of alkaline sludges from pulp and paper industry *Environmental Technology* 18:959-973 doi:10.1080/09593331808616616

CHAPITRE 6 DISCUSSION GÉNÉRALE

Cette étude a permis la comparaison de matériaux peu coûteux dans des conditions expérimentales identiques. Les deux premiers objectifs de la thèse étaient de comparer directement les matériaux lors d'essais cinétiques et d'essais d'équilibration en mode batch et ensuite, lors d'essais en colonnes. Ces matériaux ont d'abord été testés rigoureusement en absence et en la présence d'ions compétiteurs, à différents pH et pour différentes durées. Par la suite, les matériaux les plus performants ont été comparés lors d'essais en continu à des TRH courts. Le dernier objectif de la thèse était d'identifier des paramètres clés permettant d'optimiser la conception du système de traitement et de faciliter le choix de substrats pour le traitement d'autres DNC. Dans le but d'identifier certains de ces paramètres, une caractérisation des matériaux a été effectuée, en plus des essais de sorption, afin de déterminer les propriétés de surface des matériaux. Cette caractérisation comprenait la détermination des points de charge zéro, des capacités d'échange cationique et des surfaces spécifiques des matériaux. En comparant ces paramètres aux résultats des essais de sorption en batch et des essais en colonnes, il est apparu qu'aucun de ces paramètres ne possédait, à lui seul, un caractère prédictif lorsque différents types de matériaux étaient comparés. Ainsi, leur utilité n'était que complémentaire à l'ensemble des connaissances recueillies sur les matériaux. Les essais de sorption en batch, qui, tout dépendant du nombre d'essais, peuvent prendre un temps similaire à réaliser que la mesure des paramètres liés aux propriétés de surface, sont quant à eux des mesures directes de la capacité de sorption des matériaux. Ils sont couramment utilisés pour planifier la conception des essais en colonnes et pourraient, lorsque bien conçus, aider à prédire le comportement attendu lors d'essais en continu; bien que souvent, une sous-estimation ou une surestimation soit rapportée (Drizo et al. 2002; Gabaldon et al. 2006). Afin d'augmenter le potentiel prédictif des essais en batch, il est important de bien évaluer les réactions pouvant prendre place dans le réacteur et d'identifier, si présentes, les possibles réactions de précipitation pouvant affecter les concentrations d'adsorbat en solution, notamment en présence de concentrations élevées d'adsorbat ou de ratios solide : liquide élevés. Les matériaux sorbants peuvent changer les conditions de la solution à laquelle ils sont exposés en relâchant des ions ou des complexes solubles qui peuvent à leur tour engendrer des réactions secondaires qui se produiront dans la solution.

6.1 Comparaison avec d'autres études

Comparer la performance de matériaux peu coûteux entre différentes études portant sur le traitement d'effluents miniers est difficile car la provenance et la préparation des matériaux utilisés peuvent varier significativement ainsi que la composition des effluents testés, les vitesses d'écoulement et les temps de résidence hydrauliques. Une comparaison a été effectuée par Calugaru et al. (2020) dans laquelle différents matériaux testés en condition dynamiques sont comparés sur une base massique (mg de métal /g de substrat). Il serait également intéressant de comparer les matériaux utilisés dans ce type d'essais sur une base volumique, afin d'obtenir plus d'informations quant à la taille probable des systèmes de traitement. Un paramètre intéressant pour établir une telle comparaison serait de considérer la quantité totale de métal reçue par unité de volume de substrat pour une valeur de percée donnée. Par exemple, une étude par Warrender et al. (2011) a estimé qu'une cellule de 117 m³ de compost pourrait traiter, pendant un an, un effluent neutre contaminé au Zn (23,5 mg/L), ayant un débit de 0,6 m³/h, jusqu'à une valeur de percée de 2,35 mg/L (36 mol/L) de Zn. Pendant cette année, la cellule de compost recevrait 1056 g/m³ (16,2 mol/m³) de Zn. En comparaison, la présente étude a permis d'estimer qu'une cellule de 600 m³ de compost pourrait traiter, pendant un an, un effluent neutre contaminé au Ni (4,05 mg/L), ayant un débit de 10 m³/h, jusqu'à une valeur de percée de 0,5 mg/L (8,5 mol/L), recevant un total de 595 g/m³ (10,1 mol/m³) de Ni. Par contre, si la valeur de percée pour le Ni était augmentée à 36 mol/L (2,11 mg/L), afin d'égaler celle utilisée dans l'étude de Warrender et al. (2011), la cellule de 600 m³ recevrait 1016 g/m³ (17,3 mol/ m³) de Ni durant cette période d'un an, une valeur comparable à celle calculée à partir des données de Warrender et al. (2011).

Plusieurs systèmes de traitement passif à pleine grandeur ont été conçus pour le traitement du DMA. Typiquement ces systèmes occupent des superficies variant entre quelques centaines et quelques milliers de m² (Rose 2013; Skousen and Ziemkiewicz 2005). Dans la présente étude, les superficies estimées pour les cellules de traitement ayant une longévité d'un an, varient entre <500 m² et 720 m², en supposant une hauteur de cellule de 1 m. Cette comparaison permet d'illustrer que les valeurs obtenues dans la présente étude sont réalistes et prometteuses pour une application sur le terrain.

Enfin, une avenue intéressante pour l'amélioration de la performance des matériaux naturels ou résiduels pour l'enlèvement du nickel est l'activation thermique ou chimique des matériaux. Par

exemple, il a été montré lors d'essais en colonnes que des cendres provenant de Wood Ash Industries (similaires à celles utilisées dans la présente étude) ayant subi une activation hydrothermale étaient en mesure de retenir 3,8 fois plus de nickel (en mg/g) à partir d'un DNC synthétique que si elles n'avaient subi aucune activation (Calugaru et al. 2020). Dans cette étude, les colonnes remplies de cendres activées avaient un pH nettement plus élevé (environ 3 unités de pH en moyenne) pour la durée de l'essai que celles remplies de cendres non-activées.

6.2 Contribution à l'avancement des connaissances

Les principales contributions à l'avancement des connaissances issues de l'ensemble du travail sont :

1. La mise en évidence des propriétés supérieures des matériaux humiques (tourbe et compost) par rapport aux matériaux non-humiques (cendres de bois, sciures de bois et algues brunes) en termes de sorption et de rétention du nickel à pH neutre

Les essais en mode batch dans le NaNO_3 et dans le DNC synthétique ont montré que la tourbe et le compost possédaient une plus grande capacité de sorption ainsi qu'une cinétique de sorption plus rapide que celles des autres matériaux testés dans cette étude. De plus, lors des essais de désorption dans le NaNO_3 , les matériaux humiques ont relâché un plus faible pourcentage du nickel adsorbé comparativement aux matériaux non-humiques.

2. L'évaluation critique des modèles cinétiques et des isothermes de sorption

De récentes études (Tran et al. 2017; Xiao et al. 2018) ont indiqué la présence d'un biais méthodologique favorisant le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre (PSO) par rapport aux autres modèles cinétiques lorsque la régression linéaire était utilisée. Dans la présente étude, l'utilisation de la régression non-linéaire a permis de mettre en évidence le meilleur accord des données avec le modèle d'Elovich comparativement au modèle PSO. De plus, l'exclusion des données expérimentales obtenues après l'atteinte d'un état stationnaire a permis une meilleure comparaison des différents modèles et des différents matériaux entre eux.

Cette étude a permis d'illustrer que l'utilisation d'un pH neutre pour des expériences d'isothermes de sorption générerait un risque de précipitation qui devait être pris en compte dans

l'interprétation des résultats. De plus, le coefficient R^2 , obtenu par régression linéaire, ne permettait pas automatiquement d'identifier le modèle d'isotherme s'accordant le mieux aux résultats expérimentaux.

3. La mise en évidence des différents mécanismes de rétention du nickel et des différentes conditions géochimiques lors du traitement du DNC par différents substrats

Les extractions séquentielles réalisées sur les matériaux post-essais ont montré que le nickel était retenu dans différentes fractions des matériaux. D'un matériau à l'autre, le fractionnement n'était pas le même, ce qui indiquait la présence de différents mécanismes de rétention du nickel. Pour certains matériaux, le fractionnement variait également selon la concentration de nickel dans le solide et selon le type d'essai. Les solides provenant des essais en batch contenaient environ 700 ± 100 mg/kg de nickel tandis que ceux provenant du bas des colonnes en contenaient environ 4000 ± 1000 mg/kg. Pour la tourbe-calcite et le compost, cette augmentation de la concentration de nickel s'est traduite par une plus grande importance des fractions labiles (F1 et F2) au détriment de la fraction oxydable ou liée à la matière organique (F4). Pour les cendres, le fractionnement du nickel dans le solide provenant du bas des colonnes est demeuré semblable à celui observé lors des essais en batch avec une majorité du nickel retenu dans la fraction réductible (F3).

Les conditions géochimiques ont varié entre les différents types d'essais et les différents types de matériaux et celles-ci ont pu influencer les mécanismes de rétention du nickel. Par exemple, dans les colonnes de compost, la réduction et le lessivage du fer a peut-être influencé les mécanismes de rétention du nickel sur ce substrat. Pour les cendres, les pH élevés ont peut-être généré des mécanismes de précipitation/coprécipitation du nickel, alors que les pH étaient trop faibles pour engendrer ce type de réaction avec le compost et la tourbe-calcite.

4. La mise en évidence de l'importance des capacités de sorption par unité de volume et du pH

Le paramètre empirique $q_{\max}$, lié à la capacité de sorption maximale à pH 7, a été utilisé pour prédire la performance des substrats pour les essais en colonne en considérant que la sorption serait le seul mécanisme de rétention. Cette prédiction a permis d'illustrer l'influence de la densité des matériaux sur leur capacité de sorption par unité de volume, et donc, sur leur performance prédite. Lors des essais en colonne, le compost, tel que prédit, a démontré une meilleure performance que la tourbe-calcite. Cependant, les cendres de bois, dont on attendait

une moins bonne performance, ont surpassé les autres matériaux en termes de longévité de traitement. Le pH élevé dans les colonnes de cendres a été identifié comme un paramètre important expliquant la bonne performance de celles-ci. Les mécanismes exacts d'enlèvement du nickel dans les colonnes de cendres n'ont pas pu être clairement identifiés, mais l'augmentation de la capacité de sorption du matériau à pH plus élevé semble avoir joué un rôle important. Effectivement, les essais en batch dans le DNC synthétique avaient montré qu'une augmentation du pH accroissait de manière importante la capacité de sorption des cendres.

5. Les données issues des essais en colonnes et la possibilité de les utiliser pour faire des prédictions

Les résultats de percée du nickel obtenus à mi-colonne (TRH $\sim$ 9 h) ont indiqué que la performance des substrats testés augmentait selon l'ordre suivant : cendres de bois > compost > tourbe-calcite. Ces résultats ont également permis d'estimer le volume de matériel nécessaire pour traiter un DNC contaminé au nickel (4.05 mg/L Ni) possédant un débit de 10 m³/h pour une durée d'un an. Ce débit représentait l'objectif minimum de traitement visé pour le site de la mine du Lac Tio, et les volumes de matériaux estimés étaient de < 500 m³, 600 $\pm$ 140 m³ et 720 $\pm$ 50 m³ pour les cendres, le compost et la tourbe-calcite, respectivement. Pour cette prédiction, le ratio entre le volume de DNC traité et le volume de substrat utilisé pour le traitement a été déterminé. Ce ratio était de 121 pour la tourbe-calcite, 147 pour le compost, et d'au moins 191 pour les cendres de bois.

6.3 Réserve

Il est important de mentionner que lors des expériences avec les cendres, la prise des mesures de Eh était difficile et parfois non-reproductible. En présence de ce matériau, la réponse de l'électrode était à l'occasion chaotique et les valeurs mesurées décroissaient continuellement sans se stabiliser sur des périodes de plusieurs minutes (plus de 30 min). Au cours des expériences, ce comportement erratique, surtout observable après des périodes de mesures prolongées avec les cendres, a été corrigé au mieux en vérifiant fréquemment l'étalonnage de l'électrode, mais n'a pu être complètement éradiqué. Dans une étude où les valeurs de Eh de lixiviats de cendres volantes de charbon et de mélanges cendres-sols ont été mesurés en fonction du pH (Komonweeraket et al.

2015), les valeurs de Eh rapportés à des pH alcalins (8-11) étaient beaucoup plus faibles (0-300 mV) que celles rapportées dans la présente étude (généralement entre 500-650 mV).

CHAPITRE 7 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Dans cette étude, cinq matériaux organiques peu coûteux ont été comparés afin d'évaluer leur potentiel pour le traitement d'un DNC dans un système à court TRH axé sur la sorption. En se basant sur les résultats d'essais de sorption en batch, trois matériaux (tourbe-calcite, compost et cendres de bois) ont été sélectionnés et testés individuellement en mode continu. En colonnes, ces matériaux ont traité entre 120 et plus de 190 fois leur volume équivalent en DNC avant que la limite de nickel permise ne soit dépassée. La capacité de sorption par unité de volume de matériel et le pH ont été identifiés comme des paramètres clés pouvant servir à optimiser la conception d'un système de traitement et à faciliter le choix de substrats pour le traitement d'autres DNC. Les objectifs principaux de cette étude, soit : 1) de sélectionner les matériaux peu coûteux les plus prometteurs pour le traitement du DNC du Lac Tio, 2) de les comparer en mode continu et 3) d'identifier les propriétés des matériaux ayant une influence sur leur performance en colonne ont été atteints. Dans le but d'optimiser les tests préliminaires rapides pour le choix d'un matériau peu coûteux en contexte de DNC, ainsi que d'améliorer les essais en colonnes en vue de la conception d'un pilote de terrain, les recommandations suivantes sont émises :

Recommandations visant les tests préliminaires rapides

1. Lors de la sélection d'un matériau peu coûteux pour le traitement d'un DNC par sorption, il est recommandé de privilégier les matériaux alcalins (ex. cendres) et les matériaux humiques plutôt que les matières organiques non-dégradées (ex. sciures de bois et algues) qui présentent un plus grand risque de dégradation à long terme, et qui pourraient peut-être relâcher les métaux adsorbés. Dans la présente étude les matières organiques non-dégradées avaient un pH naturel faible (Figure 4.4) et libéraient plus de COD (Tableau 3.1) que les autres matériaux testés, deux caractéristiques défavorables à la rétention du nickel.
2. La grande surface spécifique des cendres a probablement joué un rôle dans la bonne performance de ce matériau dans les essais en colonnes. Effectivement, si les cendres avaient été comparées à un autre matériau alcalin avec une surface spécifique plus faible, elles auraient probablement démontré une meilleure performance que celui-ci (Rakotonimaro 2017). Cependant, dans la présente étude, les cendres ont été comparées à des matériaux

organiques pour lesquels la surface spécifique n'est pas liée à leur performance de sorption. Par conséquent, ce paramètre n'a pas pu être mis en évidence pour expliquer la meilleure performance des cendres. Ceci illustre la difficulté à isoler un paramètre permettant de sélectionner rapidement une matière peu coûteuse pour le traitement par sorption d'un DNC, surtout lorsque différents types de matières d'origine organique sont comparés. Pour cette raison, il est recommandé, lors d'une première étape de sélection, de tester directement les matériaux peu coûteux lors d'essais de sorption à court-terme plutôt que de mesurer et de comparer d'autres paramètres potentiellement moins pertinents.

3. À pH neutre, les expériences d'isothermes peuvent surestimer la capacité de sorption maximale des matériaux car les concentrations plus élevées de métaux utilisées peuvent causer des réactions de précipitation. Des expériences d'équilibration menées à des pH plus faibles permettraient d'empêcher la précipitation, mais elles pourraient sous-estimer la capacité de sorption des matériaux, comme celle-ci tend à augmenter avec le pH. Bien qu'aucune solution idéale n'existe pour prédire la capacité de sorption des matériaux en écoulement continu, un estimé plus juste de la capacité maximale de sorption pourrait être obtenu en effectuant des essais où l'on saturerait progressivement les sites de sorption par l'ajout répété de faibles concentrations de nickel.
4. La performance attendue du compost, de la tourbe-calcite et des cendres pour les essais en colonnes a été estimée en se basant sur le paramètre empirique $q_{\max}$ obtenu lors des essais d'équilibration en batch dans le NaNO_3 et sur la densité des matériaux. Une simulation des courbes de restitution du nickel basée sur les résultats des essais d'équilibration pourrait être superposée aux données réelles obtenues en colonne, ce qui permettrait de voir dans quelles mesures les paramètres obtenus dans les essais en batch peuvent prédire le comportement réel en colonnes.
5. Pour les cendres de bois, les conditions géochimiques des essais en mode cuvée étaient peu représentatives des conditions observées à l'intérieur des colonnes en mode continu, notamment en termes de pH. Pour cette raison, la performance de ce matériau pour les essais en colonnes a été sous-estimée. Comme le pH joue un rôle important dans l'enlèvement des

métaux, il est recommandé d'estimer le pH attendu afin de concevoir des essais en mode cuvée plus représentatifs, par exemple en se basant sur un essai où l'on fait varier le ratio solide-liquide. De plus, comme la précipitation de la calcite en système ouvert peut jouer un rôle dans l'enlèvement des métaux, l'utilisation d'une $p\text{CO}_2$ représentative des conditions en colonnes est recommandée lors des tests en mode cuvée avec des matériaux alcalins.

6. Pour les matériaux alcalins tels que les cendres de bois, un test rapide de capacité tampon pourrait fournir des informations supplémentaires sur les phases minérales réactives du matériau et aider à prédire leur épuisement dans un contexte d'essais en continu.

Recommandations visant les essais en colonnes

1. Les essais ont été arrêtés avant la saturation des colonnes. Une expérience d'une durée plus longue permettrait d'obtenir des données de percée pour le nickel à la sortie des colonnes. Ces données pourraient être comparées aux données des ports intermédiaires afin de voir si la vitesse de saturation en nickel est la même pour les différentes sections des colonnes. Ceci permettrait de mieux évaluer la présence de différents mécanismes d'enlèvement du nickel et l'influence du TRH sur ces mécanismes.
2. Lors des essais en colonnes, la concentration de tous les ions a été mesurée à l'entrée et à la sortie des colonnes. La mesure de ces paramètres aux ports intermédiaires des colonnes permettrait d'obtenir les données géochimiques nécessaires pour effectuer une modélisation géochimique des conditions à l'intérieur des colonnes.
3. Dans la présente étude, le débit de chaque colonne a été ajusté afin d'obtenir des TRH semblables dans les colonnes contenant des matériaux différents. Pour chaque matériau, une seule vitesse de circulation du DNC a été testée. Effectuer des essais à différent TRH sur des colonnes de mêmes dimensions pour un matériau donné permettrait d'évaluer l'influence de la vitesse de circulation du DNC sur la sorption du nickel.

4. La performance des matériaux dans les essais en continu est liée à leur capacité de sorption par unité de volume. En densifiant les matériaux par une plus grande compaction, cette capacité serait augmentée au détriment de leur perméabilité. Une étude d'optimisation du degré de compaction pourrait être effectuée dans le but de réduire la taille d'un système de traitement basé sur la sorption.
5. Les essais cinétiques dans le NaNO_3 à pH 7 ont montré que les cendres de bois adsorbaient moins de nickel que le compost et la tourbe et qu'elles en relarguaient plus lors des essais de désorption. Effectuer des tests de désorption à la fin des essais en écoulement continu pourrait fournir de l'information quant à la capacité des différents matériaux à retenir le nickel lorsque le système de traitement serait exposé à des variations de concentrations de nickel dans l'effluent.
6. Les essais en colonnes ont été réalisés à une température de laboratoire (23.3 ± 2.3 °C), mais cette température n'est pas représentative des températures typiques sur le terrain. Comme la cinétique des réactions varie avec la température, effectuer un essai à une température plus faible permettrait d'évaluer la performance des matériaux à des conditions plus proches de celles rencontrées typiquement sur le terrain.
7. Dans la présente étude, les colonnes ont été alimentées avec du DNC synthétique. Effectuer des essais en utilisant un effluent réel permettrait de valider l'efficacité du traitement et d'observer les effets de la variabilité naturelle de l'effluent.

RÉFÉRENCES

- Abdolali A, Guo WS, Ngo HH, Chen SS, Nguyen NC, Tung KL (2014) Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review *Bioresource Technology* 160:57-66 doi:10.1016/j.biortech.2013.12.037
- Agnieszka J, Barbara G (2012) Chromium, nickel and vanadium mobility in soils derived from fluvioglacial sands *Journal of Hazardous Materials* 237:315-322 doi:10.1016/j.jhazmat.2012.08.048
- Ahmaruzzaman M (2010) A review on the utilization of fly ash *Progress in Energy and Combustion Science* 36:327-363 doi:10.1016/j.pecs.2009.11.003
- Ali A, Gupta VK (2006) Advances in water treatment by adsorption technology *Nature Protocols* 1:2661-2667
- Allison J, Brown D, Novo-Gardac K (2011) MINTEQA2/PRODEFA2, A Geochemical Assesment Model for Environmental Systems: version 3.0 user's manual
- Anastopoulos I, Massas I, Ehaliotis C (2013) Composting improves biosorption of Pb^{2+} and Ni^{2+} by renewable lignocellulosic materials. Characteristics and mechanisms involved *Chemical Engineering Journal* 231:245-254 doi:10.1016/j.cej.2013.07.028
- APHA (1998) Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th edn. American Public Health Association, Washington, D.C.
- APHA (2005) Standard methods for the examination of water and wastewater. 21st edn. American Public Health Association, Washington, D.C.
- Appel C, Ma LQ, Rhue RD, Kennelley E (2003) Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility *Geoderma* 113:77-93 doi:10.1016/S0016-7061(02)00316-6
- Arán D, Antelo J, Lodeiro P, Macías F, Fiol S (2017) Use of waste-derived biochar to remove copper from aqueous solution in a continuous-flow system *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56:12755-12762 doi:10.1021/acs.iecr.7b03056
- ASTM (2000) 2434-68 —Standard Test Method for Permeability of Granular Soils (Constant Head). In: Annual book of ASTM standards. West Conshohocken, PA,

- ASTM (2010) D2216 Standard Test Methods for Laboratory Determination of Water (Moisture) Content of Soil and Rock by Mass. In: Annual book of ASTM standards. West Conshohocken, PA,
- ASTM (2014) D854-14, - Standard Test Method for Specific Gravity of Soil Solids by Water Pycnometer. In: Annual book of ASTM standards. West Conshohocken, PA,
- Bakatula EN, Richard D, Neculita CM, Zagury GJ (2018) Determination of point of zero charge of natural organic materials *Environmental Science and Pollution Research* 25:7823-7833 doi:10.1007/s11356-017-1115-7
- Bakir A, McLoughlin P, Tofail SAM, Fitzgerald E (2009) Competitive sorption of antimony with zinc, nickel, and aluminum in a seaweed based fixed-bed sorption column *Clean-Soil Air Water* 37:712-719 doi:10.1002/clen.200900164
- Bartczak P et al. (2018) Removal of nickel(II) and lead(II) ions from aqueous solution using peat as a low-cost adsorbent: A kinetic and equilibrium study *Arabian Journal of Chemistry* 11:1209-1222 doi:10.1016/j.arabjc.2015.07.018
- Belova DA, Lakshtanov LZ, Carneiro JF, Stipp SLS (2014) Nickel adsorption on chalk and calcite *Journal of Contaminant Hydrology* 170:1-9 doi:10.1016/j.jconhyd.2014.09.007
- Ben Ali HE, Neculita CM, Molson JW, Maqsoud A, Zagury GJ (2019) Efficiency of batch biochemical reactors for mine drainage treatment at low temperature and high salinity *Applied Geochemistry* 103:40-49 doi:10.1016/j.apgeochem.2019.01.014
- Benavente M, Moreno L, Martinez J (2011) Sorption of heavy metals from gold mining wastewater using chitosan *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 42:976-988 doi:10.1016/j.jtice.2011.05.003
- Benedetti MF, VanRiemsdijk WH, Koopal LK, Kinniburgh DG, Goody DC, Milne CJ (1996) Metal ion binding by natural organic matter: From the model to the field *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60:2503-2513 doi:10.1016/0016-7037(96)00113-5
- Blanchard G, Maunaye M, Martin G (1984) Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites *Water Research* 18:1501-1507
- Boguta P, D'Orazio V, Sokolowska Z, Senesi N (2016) Effects of selected chemical and physicochemical properties of humic acids from peat soils on their interaction mechanisms with copper ions at various pHs *Journal of Geochemical Exploration* 168:119-126 doi:10.1016/j.jgexplo.2016.06.004

- Brunauer S, Emmett PH, Teller E (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers *Journal of the American Chemical Society* 60:309-319
- Buerge-Weirich D, Hari R, Xue HB, Behra P, Sigg L (2002) Adsorption of Cu, Cd, and Ni on goethite in the presence of natural groundwater ligands *Environmental Science and Technology* 36:328-336 doi:10.1021/es010892i
- Bulut Y, Tez Z (2007) Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption *Journal of Environmental Sciences* 19:160-166 doi:10.1016/S1001-0742(07)60026-6
- Burrows JE, Cravotta CA, Peters SC (2017) Enhanced Al and Zn removal from coal-mine drainage during rapid oxidation and precipitation of Fe oxides at near-neutral pH *Applied Geochemistry* 78:194-210 doi:10.1016/j.apgeochem.2016.12.019
- Calugaru IL (2014) Modification des matériaux naturels et des résidus industriels et application à la rétention des métaux du drainage minier. M.Sc.A., Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Rouyn-Noranda (Canada)
- Calugaru IL, Neculita CM, Genty T, Bussiere B, Potvin R (2016) Performance of thermally activated dolomite for the treatment of Ni and Zn in contaminated neutral drainage *Journal of Hazardous Materials* 310:48-55 doi:10.1016/j.jhazmat.2016.01.069
- Calugaru IL, Neculita CM, Genty T, Bussiere B, Potvin R (2017) Removal of Ni and Zn in contaminated neutral drainage by raw and modified wood ash *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 52:117-126 doi:10.1080/10934529.2016.1237120
- Calugaru IL, Neculita C-M, Genty T, Zagury GJ (2018) Metals and metalloids treatment in contaminated neutral effluents using modified materials *Journal of Environmental Management* 212:142-159 doi:10.1016/j.jenvman.2018.02.002
- Calugaru IL, Neculita CM, Genty T, Zagury GJ (2020) Removal and Recovery of Ni and Zn from Contaminated Neutral Drainage by Thermally Activated Dolomite and Hydrothermally Activated Wood Ash *Water Air and Soil Pollution* 231 doi:10.1007/s11270-020-04600-3
- Cazon JP, Viera M, Sala S, Donati E (2014) Biochemical characterization of *Macrocystis pyrifera* and *Undaria pinnatifida* (Phaeophyceae) in relation to their potentiality as biosorbents *Phycologia* 53:100-108 doi:10.2216/12-106.1

- CEAEQ (2013) Détermination du carbone et du soufre: méthode par combustion et dosage par spectrophotométrie infrarouge, Méthode MA.310-CS 1.0.
<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA310CS10.pdf>. Accessed 2019-06-18 2019
- CEAEQ (2014) Détermination du carbone organique total dans les solides: dosage par titrage, Méthode MA. 405 - C 1.1. <http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA310CS10.pdf>. 2018
- CEAEQ (2019) Détermination de l'alcalinité et de l'acidité: méthode titrimétrique automatisée, Méthode MA. 315 - Alc-Aci 1.0.
<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA315AlcAc10.pdf>. Accessed 2019-06-18 2019
- Chapman HD (1965) Cation exchange capacity. In: Black CA (ed) Methods of Soil Analysis. American Society of Agronomy, Madison, Wis, pp 891-901
- Chapuis RP, Baass K, Davenne L (1989) Granular soils in rigid-wall permeameters - method for determining the degree of saturation Canadian Geotechnical Journal 26:71-79
doi:10.1139/t89-008
- Claveau-Mallet D, Wallace S, Comeau Y (2012) Model of Phosphorus Precipitation and Crystal Formation in Electric Arc Furnace Steel Slag Filters Environmental Science and Technology 46:1465-1470 doi:10.1021/es2024884
- Courcelles B, Modaressi-Farahmand-Razavi A, Gouvenot D, Esnault-Filet A (2011) Influence of Precipitates on Hydraulic Performance of Permeable Reactive Barrier Filters International Journal of Geomechanics 11:142-151 doi:10.1061/(asce)gm.1943-5622.0000098
- Das N, Vimala R, Karthika P (2008) Biosorption of heavy metals - An overview Indian J Biotechnol 7:159-169
- Davis TA, Volesky B, Mucci A (2003) A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae Water Research 37:4311-4330 doi:10.1016/S0043-1354(03)00293-8
- de Repentigny C, Courcelles B, Zagury GJ (2018) Spent MgO-carbon refractory bricks as a material for permeable reactive barriers to treat a nickel- and cobalt-contaminated groundwater Environmental Science and Pollution Research 25:23205-23214
doi:10.1007/s11356-018-2414-3

- Demers I, Molson J, Bussiere B, Laflamme D (2013) Numerical modeling of contaminated neutral drainage from a waste-rock field test cell *Applied Geochemistry* 33:346-356 doi:10.1016/j.apgeochem.2013.02.025
- Demeyer A, Nkana JCV, Verloo MG (2001) Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: an overview *Bioresource Technology* 77:287-295 doi:10.1016/s0960-8524(00)00043-2
- Ekere NR, Agwogie AB, Ihedioha JN (2016) Studies of biosorption of Pb²⁺, Cd²⁺ and Cu²⁺ from aqueous solutions using *Adansonia digitata* root powders *International Journal of Phytoremediation* 18:116-125 doi:10.1080/15226514.2015.1058329
- Febrero L, Granada E, Patino D, Eguia P, Regueiro A (2015) A comparative study of fouling and bottom ash from woody biomass combustion in a fixed-bed small-scale boiler and evaluation of the analytical techniques used *Sustainability-Basel* 7:5819-5837 doi:10.3390/su7055819
- Ford DC, Williams PW (2007) *Karst Geomorphology and Hydrology*. Unwin Hyman, London, UK
- Ford RG (2012) Chemisorption and precipitation reactions. In: Huang PM, Li, Y., Summer, M.E. (ed) *Handbook of Soil Sciences*. US: CRC Press, 2011, Boca Raton, Florida, pp 17-11 - 17-20
- Fourest E, Volesky B (1996) Contribution of sulfonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of *Sargassum fluitans* *Environmental Science and Technology* 30:277-282 doi:10.1021/es950315s
- Freundlich H (1907) Über die adsorption in lösungen *Zeitschrift für physikalische Chemie* 57:385-470
- Gabaldon C, Marzal P, Alvarez-Hornos FJ (2006) Modelling Cd(II) removal from aqueous solutions by adsorption on a highly mineralized peat. Batch and fixed-bed column experiments *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 81:1107-1112 doi:10.1002/jctb.1425
- Genty T, Bussiere B, Benzaazoua M, Zagury GJ (2012) Capacity of wood ash filters to remove iron from acid mine drainage: Assessment of retention mechanism *Mine Water and the Environment* 31:273-286 doi:10.1007/s10230-012-0199-z

- Gichangi EM, Mnkeni PNS, Muchaonyerwa P (2012) Evaluation of the heavy metal immobilization potential of pine bark-based composts *Journal of Plant Nutrition* 35:1853-1865 doi:10.1080/01904167.2012.706681
- Gosselin M, Zagury GJ (2020) Metal(loid)s inhalation bioaccessibility and oxidative potential of particulate matter from chromated copper arsenate (CCA)-contaminated soils *Chemosphere* 238 doi:10.1016/j.chemosphere.2019.124557
- Grimes SM, Taylor GH, Cooper J (1999) The availability and binding of heavy metals in compost derived from household waste *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 74:1125-1130 doi:10.1002/(Sici)1097-4660(199912)74:12<1125::Aid-Jctb171>3.0.Co;2-I
- Gruba P, Mulder J (2015) Tree species affect cation exchange capacity (CEC) and cation binding properties of organic matter in acid forest soils *Science of the Total Environment* 511:655-662 doi:10.1016/j.scitotenv.2015.01.013
- Gupta BS, Curran M, Hasan S, Ghosh TK (2009) Adsorption characteristics of Cu and Ni on Irish peat moss *Journal of Environmental Management* 90:954-960 doi:10.1016/j.jenvman.2008.02.012
- Gustafsson JP (2001) Modeling the acid-base properties and metal complexation of humic substances with the Stockholm Humic Model *Journal of Colloid and Interface Science* 244:102-112 doi:10.1006/jcis.2001.7871
- Gustafsson JP (2016) Visual MINTEQ ver. 3.0. <https://vminteq.lwr.kth.se/>. Accessed 2018-01-15 2018
- Gustafsson JP (2019) Visual MINTEQ ver. 3.1 <https://vminteq.lwr.kth.se/>. Accessed 2019-02-01 2019
- Guthrie JW et al. (2005) Complexation of Ni, Cu, Zn, and Cd by DOC in some metal-impacted freshwater lakes: a comparison of approaches using electrochemical determination of free-metal-ion and labile complexes and a computer speciation model, WHAM V and VI *Analytica Chimica Acta* 528:205-218 doi:10.1016/j.aca.2004.10.003
- Hamani AZ (2020) Évaluation des mécanismes de traitement du drainage neutre contaminé (nickel, manganèse, zinc) en réacteur passif biochimique. Ph.D. Thesis, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Rouyn-Noranda (Canada)

- Harter RD (1984) Curve-fit errors in langmuir adsorption maxima Soil Science Society of America Journal 48:749-752
- Hayes KF, Leckie JO (1987) Modeling ionic strength effects on cation adsorption at hydrous oxide/solution interfaces Journal of Colloid and Interface Science 115:564-572
- Hendershot WH, Lalande H, Duquette M (2008) Ion exchange and exchangeable cations. In: Carter MR, Gregorich, E.G. (ed) Soil sampling and methods of analysis 2nd edn. CRC Press, c2008, Boca Raton, Florida, pp 197-206
- Ho YS (1995) Adsorption of heavy metals from waste streams by peat. Ph. D. Thesis, University of Birmingham, Birmingham (UK)
- Ho YS, Porter JF, Mckay G (2002) Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: Copper, nickel and lead single component systems Water Air and Soil Pollution 141:1-33 doi:10.1023/A:1021304828010
- Ho YS, Wase DAJ, Forster CF (1995) Batch nickel removal from aqueous-solution by sphagnum moss peat Water Research 29:1327-1332 doi:10.1016/0043-1354(94)00236-Z
- Holan ZR, Volesky B (1994) Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae Biotechnology and Bioengineering 43:1001-1009 doi:10.1002/bit.260431102
- Hull SL, Oty UV, Mayes WM (2014) Rapid recovery of benthic invertebrates downstream of hyperalkaline steel slag discharges Hydrobiologia 736:83-97 doi:10.1007/s10750-014-1894-5
- Iakovleva E, Sillanpaa M (2013) The use of low-cost adsorbents for wastewater purification in mining industries Environmental Science and Pollution Research 20:7878-7899 doi:10.1007/s11356-013-1546-8
- Inglezakis VJ, Fyrillas MM, Park J (2019) Variable diffusivity homogeneous surface diffusion model and analysis of merits and fallacies of simplified adsorption kinetics equations Journal of Hazardous Materials 367:224-245 doi:10.1016/j.jhazmat.2018.12.023
- Izquierdo M, Marzal P, Gabaldon C, Silvetti M, Castaldi P (2012) Study of the Interaction Mechanism in the Biosorption of Copper(II) Ions onto Posidonia oceanica and Peat Clean-Soil Air Water 40:428-437 doi:10.1002/clen.201100303
- Jones A, Rogerson M, Greenway G, Mayes WM (2015) Zinc uptake from circumneutral mine drainage in freshwater biofilms: new insights from in vitro experiments Mine Water and the Environment 34:295-307 doi:10.1007/s10230-015-0325-9

- Kaiser M, Ellerbrock RH, Gerke HH (2008) Cation exchange capacity and composition of soluble soil organic matter fractions *Soil Science Society of America Journal* 72:1278-1285 doi:10.2136/sssaj2007.0340
- Kawaguchi S, Yekta A, Winnik MA (1995) Surface characterization and dissociation properties of carboxylic acid core-shell latex particle by potentiometric and conductometric titration *Journal of Colloid and Interface Science* 176:362-369 doi:10.1006/jcis.1995.9956
- Kefeni KK, Msagati TAM, Mamba BB (2017) Acid mine drainage: Prevention, treatment options, and resource recovery: A review *Journal of Cleaner Production* 151:475-493 doi:10.1016/j.jclepro.2017.03.082
- Kitano Y, Kanamori N, Yoshioka S (1976) Adsorption of zinc and copper ions on calcite and aragonite and its influence on the transformation of aragonite to calcite *Geochemical Journal* 10:175-179
- Komonweeraket K, Cetin B, Benson CH, Aydilek AH, Edil TB (2015) Leaching characteristics of toxic constituents from coal fly ash mixed soils under the influence of pH *Waste Management* 38:174-184 doi:10.1016/j.wasman.2014.11.018
- Koryak M, Stafford LJ, Reilly RJ, Magnuson MP (2002) Impacts of steel mill slag leachate on the water quality of a small Pennsylvania stream *Journal of Freshwater Ecology* 17:461-465 doi:10.1080/02705060.2002.9663921
- Kubicek CP (2013) *Fungi and lignocellulosic biomass*. John Wiley & Sons, Inc.,
- Kuyucak N, Volesky B (1989) Accumulation of cobalt by marine alga *Biotechnology and Bioengineering* 33:809-814 doi:10.1002/bit.260330703
- Lagergren S (1898) About the theory of so-called adsorption of soluble substances *Sven Vetenskapsakad Handlingar* 24:1-39
- Lamana TR (2010) Nickel sorption on calcite surface: a macroscopic experimental study M.Sc., Mc Gill. Montreal (Canada)
- Landner L, Reuther R (2005) Speciation, mobility and bioavailability of metals in the environment. In: Landner L, Reuther, R. (ed) *Metals in Society and in the Environment. A Critical Review of Current Knowledge on Fluxes, Speciation, Bioavailability and Risk for Adverse Effects of Copper, Chromium, Nickel and Zinc*. Kluwer Academic, Dordrecht, pp 139-274

- Langmuir I (1918) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum *Journal of the American Chemical society* 40:1361-1403
- Lee G, Cui M, Yoon Y, Khim J, Jang M (2018) Passive treatment of arsenic and heavy metals contaminated circumneutral mine drainage using granular polyurethane impregnated by coal mine drainage sludge *Journal of Cleaner Production* 186:282-292
doi:10.1016/j.jclepro.2018.03.156
- Leusch A, Holan ZR, Volesky B (1997) Solution and particle effects on the biosorption of heavy metals by seaweed biomass *Applied Biochemistry and Biotechnology* 61:231-249
- Loy S, Consultants PE (1973) Processes, procedures, and methods to control pollution from mining activities. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC 20460
- Ma W, Tobin JM (2004) Determination and modelling of effects of pH on peat biosorption of chromium, copper and cadmium *Biochemical Engineering Journal* 18:33-40
doi:10.1016/S1369-703x(03)00118-9
- Malamis S, Katsou E (2013) A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms *Journal of Hazardous Materials* 252-253:428-461
- Malik DJ, Streat M, Greig J (1999) Characterization and evaluation of seaweed-based sorbents for treating toxic metal-bearing solutions *Process Safety and Environmental Protection* 77:227-233 doi:10.1205/095758299530116
- Mandal R, Hassan NM, Murimboh J, Chakrabarti CL, Back MH, Rahayu U, Lean DRS (2002) Chemical speciation and toxicity of nickel species in natural waters from the Sudbury area (Canada) *Environmental Science and Technology* 36:1477-1484 doi:10.1021/es015622e
- Mayes WM, Potter HAB, Jarvis AP (2009) Novel approach to zinc removal from circum-neutral mine waters using pelletised recovered hydrous ferric oxide *Journal of Hazardous Materials* 162:512-520 doi:10.1016/j.jhazmat.2008.05.078
- McBride MB (2000) Chemisorption and Precipitation Reactions. In: Sumner ME (ed) *Handbook of soil science*. CRC Press, 2000, Boca Raton, Florida, pp B265-B302
- McLean JE, Bledsoe BE (1992) *Behavior of Metals in Soils*. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC
- McLintock IS (1967) The Elovich equation in chemisorption kinetics *Nature* 216:1204-1205

- MDDELCC (2012) Directive 019 sur l'industrie minière. Ministère du Développement Durable, Environnement et Lutte contre les Changements Climatiques du Québec.
http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/milieu_ind/directive019/. Accessed 2019-06-18
- MERN (2017) Guidelines for preparing mine closure plans in Québec.
<https://mern.gouv.qc.ca/english/mines/reclamation/documents/guidelines-mine-closure.pdf>. Accessed 2020-06-25 2020
- Mohan D, Sarswat A, Ok YS, Pittman Jr CU (2014) Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent—a critical review *Bioresource technology* 160:191-202 doi:10.1016/j.biortech.2014.01.120
- Naja G, Volesky B (2011) The mechanism of metal cation and anion biosorption. In: Kotrba P, Mackova, M., Macek, T. (ed) *Microbial Biosorption of Metals*. Springer, pp 19-58
- Neculita CM (2008) Traitement biologique passif du drainage minier acide : sources de carbone, mécanismes d'enlèvement des métaux et écotoxicité. Ph.D. Thesis, École Polytechnique, Montréal (Canada)
- Neculita CM, Zagury GJ, Bussière B (2007) Passive Treatment of Acid Mine Drainage in Bioreactors using Sulfate-Reducing Bacteria: Critical Review and Research Needs *Journal of Environmental Quality* 36:1-16 doi:10.2134/jeq2006.006
- Neculita CM, Zagury GJ, Bussière B (2008) Effectiveness of sulfate-reducing passive bioreactors for treating highly contaminated acid mine drainage: II. Metal removal mechanisms and potential mobility *Applied Geochemistry* 23:3545-3560
doi:10.1016/j.apgeochem.2008.08.014
- Nordstrom DK, Blowes DW, Ptacek CJ (2015) Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update *Applied Geochemistry* 57:3-16
doi:10.1016/j.apgeochem.2015.02.008
- Nuttall CA, Younger PL (2000) Zinc removal from hard, circum-neutral mine waters using a novel closed-bed limestone reactor *Water Research* 34:1262-1268 doi:10.1016/s0043-1354(99)00252-3
- O'Connell DW, Birkinshaw C, O'Dwyer TF (2008) Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review *Bioresource Technology* 99:6709-6724
doi:10.1016/j.biortech.2008.01.036

- Ohno T (1992) neutralization of soil acidity and release of phosphorus and potassium by wood ash *Journal of Environmental Quality* 21:433-438
doi:10.2134/jeq1992.00472425002100030022x
- Oleszczuk P, Josko I, Kusmierz M (2013) Biochar properties regarding to contaminants content and ecotoxicological assessment *Journal of Hazardous Materials* 260:375-382
doi:10.1016/j.jhazmat.2013.05.044
- Parker JC, Zelazny S, Sampath S, Harris WG (1979) A critical evaluation of the extension of zero point of charge (ZPC) theory to soil systems *Soil Science Society of America Journal* 43:668-674
- Pépin G (2009) Évaluation du comportement géochimique de stériles potentiellement générateurs de drainage neutre contaminé à l'aide de cellules expérimentales in situ. M.Sc.A., École Polytechnique, Montréal (Canada)
- Percival E, McDowell RH (1967) Chemistry and enzymology of marine algal polysaccharides. Academic Press, London; New York
- Peregoedova A (2013) Étude expérimentale des propriétés hydrogéologiques des roches stériles à une échelle intermédiaire de laboratoire. M.Sc.A., École Polytechnique, Montréal (Canada)
- Perminova IV, Hatfield K (2005) Remediation chemistry of humic substances: theory and implications for technology. In: Perminova IV, Hatfield, K., Hertkorn, N. (ed) Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice. Springer, Dordrecht, The Netherlands, pp 3-36
- Pinto PX, Al-Abed SR (2017) Assessing metal mobilization from industrially lead-contaminated soils located at an urban site *Applied Geochemistry* 83:31-40
doi:10.1016/j.apgeochem.2017.01.025
- Plante B (2010) Évaluation des principaux facteurs d'influence sur la prédiction du drainage neutre contaminé. Ph.D. Thesis, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Rouyn-Noranda (Canada)
- Plante B, Benzaazoua M, Bussiere B, Biesinger MC, Pratt AR (2010) Study of Ni sorption onto Tio mine waste rock surfaces *Applied Geochemistry* 25:1830-1844
doi:10.1016/j.apgeochem.2010.09.010

- Plante B, Benzaazoua M, Bussiere B, Kandji EB, Chopard A, Bouzahzah H (2015) Use of EDTA in modified kinetic testing for contaminated drainage prediction from waste rocks: case of the Lac Tio mine Environmental Science and Pollution Research 22:7882-7896
doi:10.1007/s11356-015-4106-6
- QIT (2007) Rapport de développement durable 2007.
http://www.riotinto.com/documents/RTFT_SD_2007_FR.pdf.
- Rakotonimaro TV (2017) Prétraitement et traitement passif du drainage minier acide ferrique. Ph.D. Thesis, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Rouyn-Noranda (Canada)
- Reeder RJ, Schoonen MAA, Lanzirotti A (2006) Metal speciation and its role in bioaccessibility and bioavailability Reviews in Mineralogy and Geochemistry 64:59-113
doi:10.2138/rmg.2006.64.3
- Rees F, Simonnot MO, Morel JL (2014) Short-term effects of biochar on soil heavy metal mobility are controlled by intra-particle diffusion and soil pH increase European Journal of Soil Science 65:149-161 doi:10.1111/ejss.12107
- Richard D, Mucci A, Neculita CM, Zagury GJ (2020a) Comparison of organic materials for the passive treatment of synthetic neutral mine drainage contaminated by nickel: Adsorption and desorption kinetics and isotherms Water Air Soil Poll (submitted)
- Richard D, Mucci A, Neculita CM, Zagury GJ (2020b) Comparison of organic materials for the passive treatment of synthetic neutral mine drainage contaminated by nickel: Short- and medium-term batch experiments Applied geochemistry (submitted)
- Richard D, Sundby B, Mucci A (2013) Kinetics of manganese adsorption, desorption, and oxidation in coastal marine sediments Limnology and Oceanography 58:987-996
doi:10.4319/lo.2013.58.3.0987
- Richter RO, Theis TL (1980) Nickel speciation in a soil/water system. In: Nriagu JO (ed) Nickel in the environment. John Wiley & Sons, New York, pp 189-202
- Riley AL, Mayes WM (2015) Long-term evolution of highly alkaline steel slag drainage waters Environmental Monitoring and Assessment 187 doi:10.1007/s10661-015-4693-1
- Roginsky SZ, Zeldovich J (1934) The catalytic oxidation of carbon monoxide on manganese dioxide Acta Physicochimica USSR 1:554

- Romera E, Gonzalez F, Ballester A, Blazquez ML, Munoz JA (2007) Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae Bioresource Technology 98:3344-3353 doi:10.1016/j.biotech.2006.09.026
- Rose AW (2013) An evaluation of passive treatment systems receiving oxic net acidic mine drainage. Report to PA Bureau of Abandoned Mine Reclamation, Harrisburg, PA
- RTFT (2008) Rapport de développement durable 2008.
http://www.riotinto.com/documents/RTFT_SD_2008_FR.pdf.
- RTFT (2012) Rapport de développement durable 2012.
<http://developpementdurablelertft.ca/Rapport2012/developpementdurable/>.
- RTFT (2017) Sustainable Development Report. <https://www.riotinto.com/can/canada-operations/rio-tinto-fer-et-titane>.
- Sapsford DJ, Williams KP (2009) Sizing criteria for a low footprint passive mine water treatment system Water Research 43:423-432 doi:10.1016/j.watres.2008.10.043
- Sauty JP (1980) Analysis of Hydrodispersive Transfer in Aquifers Water Resources Research 16:145-158
- Sciban M, Klasnja M, Skrbic B (2006) Modified hardwood sawdust as adsorbent of heavy metal ions from water Wood Science and Technology 40:217-227 doi:10.1007/s00226-005-0061-6
- Seelsaen N, McLaughlan R, Moore S, Stuetz RM (2007) Influence of compost characteristics on heavy metal sorption from synthetic stormwater Water Science and Technology 55:219-226 doi:10.2166/wst.2007.112
- Shen ZT, Som AM, Wang F, Jin F, McMillan O, Al-Tabba A (2016) Long-term impact of biochar on the immobilisation of nickel (II) and zinc (II) and the revegetation of a contaminated site Science of the Total Environment 542:771-776
doi:10.1016/j.scitotenv.2015.10.057
- Sheoran AS, Sheoran V (2006) Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: A critical review Minerals Engineering 19:105-116
doi:10.1016/j.mineng.2005.08.006
- Shukla A, Zhang YH, Dubey P, Margrave JL, Shukla SS (2002) The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water Journal of Hazardous Materials 95:137-152
doi:10.1016/S0304-3894(02)00089-4

- Shukla SS, Yu LJ, Dorris KL, Shukla A (2005) Removal of nickel from aqueous solutions by sawdust *Journal of Hazardous Materials* 121:243-246 doi:10.1016/j.jhazmat.2004.11.025
- Skousen J, Ziemkiewicz PF Performance of 116 passive treatment systems for acid mine drainage. In: *Proceedings of the 22nd ASMR*, Breckenridge, CO, 2005. pp 1100-1133
- Skousen J, Zipper CE, Rose A, Ziemkiewicz PF, Nairn R, McDonald LM, Kleinmann RL (2017) Review of Passive Systems for Acid Mine Drainage Treatment *Mine Water Environ* 36:133-153 doi:10.1007/s10230-016-0417-1
- Sposito G (1998) On points of zero charge *Environmental Science and Technology* 32:2815-2819 doi:10.1021/es9802347
- Sposito G (2008) *The chemistry of soils*. 2nd edn. Oxford University Press, New York
- Stantec Consulting Ltd (2004) *Review of Water Quality Issues in Neutral pH Drainage: Examples and Emerging Priorities for the Mining Industry in Canada*, MEND edn. MEND, Brampton, Ontario
- Stevenson FJ (1994) *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. 2nd edn. John Wiley & Sons, New York
- Stevenson FJ, Vance GF (1989) Naturally occurring aluminum-organic complexes. In: Sposito G (ed) *Environmental Chemistry of Aluminum*. CRC Press, Boca Raton, Florida, pp 117-145
- Stokes P (1988) Nickel in Aquatic systems. In: Sigel H, Sigel, A. (ed) *Metal ions in biological systems: Nickel and its role in biology*, vol 23. Marcel Dekker, New York, pp 31-46
- Stokke DD, Wi Q, Han G (2014) *Wood and Natural Fiber Composites*. Wiley Series in Renewable Resources. Wiley,
- Stumm W, Morgan J (1996) *Aquatic chemistry : chemical equilibria and rates in natural waters*. *Environmental Science and Technology*, 3rd edn. Wiley, New York; Toronto
- Sung BW, Chu KH, Yun SL, Ahn JY, Lee JH, Yoo SS, Lee JW, Ko KB (2015) Removal of iron and manganese ions from abandoned neutral or alkaline mine drainage via ozone oxidation and micro-sand filtration: a pilot-scale operation *Desalination and Water Treatment* 53:2354-2362 doi:10.1080/19443994.2014.927123
- Tan KH (2014) *Humic matter in soil and the environment: Principles and controversies*. 2nd edn. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida

- Tan KH, Dowling PS (1984) Effect of organic matter on CEC due to permanent and variable charges in selected temperate region soils *Geoderma* 32:89-101
- Tan KL, Hameed BH (2017) Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 74:25-48 doi:10.1016/j.jtice.2017.01.024
- Tessier A, Campbell PGC, Bisson M (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals *Analytical Chemistry* 51:844-851
- Tipping E (1994) wham - a chemical-equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete site electrostatic model of ion-binding by humic substances *Computers and Geosciences* 20:973-1023 doi:10.1016/0098-3004(94)90038-8
- Tipping E (1998) Humic ion-binding model VI: An improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances *Aquatic Geochemistry* 4:3-48 doi:10.1023/a:1009627214459
- Tong X-j, Li J-y, Yuan J-h, Xu R-k (2011) Adsorption of Cu(II) by biochars generated from three crop straws *Chemical Engineering Journal* 172:828-834 doi:10.1016/j.cej.2011.06.069
- Tran HN, You S-J, Hosseini-Bandegharai A, Chao H-P (2017) Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review *Water Research* 120:88-116 doi:10.1016/j.watres.2017.04.014
- 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 and the Environment* 34:430-441 doi:10.1007/s10230-015-0355-3
- Uchimiya M, Wartelle LH, Klasson KT, Fortier CA, Lima IM (2011) Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59:2501-2510 doi:10.1021/jf104206c
- Ulery AL, Graham RC, Amrhein C (1993) Wood-ash composition and soil-ph following intense burning *Soil Science* 156:358-364 doi:10.1097/00010694-199311000-00008
- US-EPA (1994) Synthetic precipitation leaching procedure method 1312. Washington, DC. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/1312.pdf>. Accessed 2017-12-06
- Volesky B (2003) Sorption and Biosorption. BV-Sorbex, Montreal, Canada

- WAI (2016) About the Wood Ash. <http://woodash.net/WAI/about-2/about-wai/about-2/about-wai/>. Accessed 2016-06-20 2016
- Wan Ngah WS, Hanafiah MAKM (2008) Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review *Bioresource Technology* 99:3935-3948 doi:10.1016/j.biortech.2007.06.011
- Warrender R, Pearce NJ Remediation of circum-neutral, low-iron waters by permeable reactive media. In: *Proceedings of IMWA Symposium, Caligari, 2007*. pp 289-293
- Warrender R, Pearce NJG, Perkins WT, Florence KM, Brown AR, Sapsford DJ, Bowell RJ, Dey M (2011) Field trials of low-cost reactive media for the passive treatment of circum-neutral metal mine drainage in Mid-Wales, UK *Mine Water and the Environment* 30:82-89 doi:10.1007/s10230-011-0150-8
- Weber WJ, McGinley PM, Katz LE (1991) Sorption phenomena in subsurface systems - concepts, models and effects on contaminant fate and transport *Water Research* 25:499-528 doi:10.1016/0043-1354(91)90125-A
- Westholm LJ, Repo E, Sillanpää M (2014) Filter materials for metal removal from mine drainage-a review *Environmental Science and Pollution Research* 21:9109-9128 doi:10.1007/s11356-014-2903-y
- Xiao Y, Azaiez J, Hill JM (2018) Erroneous application of pseudo-second-order adsorption kinetics model: ignored assumptions and spurious correlations *Industrial & Engineering Chemistry Research* 57:2705-2709 doi:10.1021/acs.iecr.7b04724
- Xu X, Cao X, Zhao L, Zhou H, Luo Q (2014) Interaction of organic and inorganic fractions of biochar with Pb(II) ion: further elucidation of mechanisms for Pb(II) removal by biochar *RSC Advances* 4:44930-44937 doi:10.1039/c4ra07303g
- Xue HB, Jansen S, Prasch A, Sigg L (2001) Nickel speciation and complexation kinetics in freshwater by ligand exchange and DPCSV *Environmental Science and Technology* 35:539-546 doi:10.1021/es0014638
- Yargicoglu EN, Sadasivam BY, Reddy KR, Spokas K (2015) Physical and chemical characterization of waste wood derived biochars *Waste Management* 36:256-268 doi:10.1016/j.wasman.2014.10.029
- Zachara JM, Cowan CE, Resch CT (1991) Sorption of divalent metals on calcite *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55:1549-1562 doi:10.1016/0016-7037(91)90127-q

- Zachara JM, Kittrick JA, Harsh JB (1988) The mechanism of Zn^{2+} adsorption on calcite
Geochimica et Cosmochimica Acta 52:2281-2291 doi:10.1016/0016-7037(88)90130-5
- Zagury GJ, Bello JAR, Guney M (2016) Valorization of a treated soil via amendments:
fractionation and oral bioaccessibility of Cu, Ni, Pb, and Zn Environmental Monitoring
and Assessment 188 doi:10.1007/s10661-016-5223-5
- Zagury GJ, Colombano SM, Narasiah KS, Ballivy G (1997) Neutralization of acid mine tailings
by addition of alkaline sludges from pulp and paper industry Environmental Technology
18:959-973 doi:10.1080/09593331808616616
- Zelzany LW, He L, Vanwormhoudt M (1996) Charge analyses of soils and Anion exchange. In:
Sparks DL (ed) Methods of soil analysis. Part 3, Chemical methods vol 5. Soil Science
Society of America and American Society of Agronomy, Madison, USA, pp 1231-1253
- Zhou YF, Haynes RJ (2010) Sorption of heavy metals by inorganic and organic components of
solid wastes: significance to use of wastes as low-cost adsorbents and immobilizing
agents Critical Reviews in Environmental Science and Technology 40:909-977
doi:10.1080/10643380802586857

ANNEXE A – PROTOCOLE DES ESSAIS CINÉTIQUES (NaNO₃ 0.05M)

 PROTOCOLE EXPERIMENTAL	
Version : 1	Date : Août2018
Auteur : Dominique Richard	
Titre: Cinétique d'adsorption et de désorption du nickel dans une solution de NaNO ₃	
Mots clés: sorption, adsorption, désorption, nickel	

1. Objectif

L'objectif principal est de déterminer la cinétique d'adsorption et de désorption du nickel sur cinq substrats en absence de cations compétiteurs. Un objectif secondaire est de savoir si des métaux seront relargués par les différents substrats dans une solution de 0,05M NaNO_3 .

2. Matériels et réactifs nécessaires

Matériaux (substrats)

Cendre de bois

Compost

Algue

Tourbe

Copeaux de bois

Algues-traitées HCL

Réactifs

Acide nitrique, HNO_3 (0,5M, 0,1M et 0,01M)

Hydroxyde de sodium, NaOH (0,5M, 0,1M et 0,01M)

Nitrate de sodium, NaNO_3 (0,05 M)

Nitrate de nickel, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,175M)

Matériels:

Balances de 0,01 g de précision (préalablement calibrées)

Agitateur rotatif MaxQ 2000 de Thermo Scientific

Centrifugeuse Megafuge 8 de Thermo Scientific

Chronomètre

12 Erlenmeyer de 500ml

25 tubes à centrifugeuse de polyéthylène LDPE (50 ml)

25 tubes de polyéthylène (10ml, 50ml)

Ballons volumétriques de 1 L, 100ml (3), 10ml

9 Bêchers 250ml

Pipette automatisée (10ml, 1ml)

Embouts de pipette

210 seringues (10 ml, 60ml)

210 filtres 0,45 μm (PVDF)

Spatule et coupelles en plastique

Pissette

Eau déionisée

Appareillages pour les analyses :

pH-mètre Orion Star A211 Benchtop Meter

Électrode de pH Orion Ag/AgCl remplissable à jonction simple

Sonde ATC Thermo Scientific

3. Démarche de travail

3.1 Préparation des solutions:

-0,05 M NaNO_3 solution: dissoudre 4,250 g de NaNO_3 dans un ballon volumétrique d'1 L avec l'eau déionisée et ajuster au trait de jauge.

-0,175 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solution dissoudre 2.55g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans un ballon de 50ml avec l'eau déionisée et ajuster au trait de jauge.

-5 M HNO_3 solution: diluer 16,08 mL de HNO_3 (69%, densité = 1,42 kg/L) dans un ballon de 50 mL avec l'eau déionisée et ajuster au trait de jauge.

-0,5 M HNO_3 solution: diluer 1,61 mL de HNO_3 (69%, densité = 1,42 kg/L) dans un ballon de 50 mL avec l'eau déionisée et ajuster au trait de jauge.

-0,1 M HNO_3 solution: diluer 10 mL de 0,5 M HNO_3 dans un ballon de 50 mL avec l'eau déionisée et ajuster au trait de jauge. Toujours ajouter l'acide à l'eau

-0,01 M HNO_3 solution: diluer 1 mL de 0,5 M HNO_3 dans un volume total de 50 mL.

-5 M NaOH solution: dissoudre 9.9993 g de pelletes de NaOH dans un ballon volumétrique de 50 mL avec l'eau déionisée et ajuster au trait de jauge. Stocker les solutions de NaOH dans des bouteilles de plastique pour éviter la dissolution du verre.

-0,5 M NaOH solution: dissoudre 1 g de pelletes de NaOH dans un ballon volumétrique de 50 mL avec l'eau déionisée et ajuster au trait de jauge. Stocker les solutions de NaOH dans des bouteilles de plastique pour éviter la dissolution du verre.

-0,1 M NaOH solution: diluer 10 mL de 0,5 M NaOH dans un ballon de 50 mL avec l'eau déionisée et ajuster au trait de jauge.

-0,01 M NaOH solution: diluer 1 mL de 0,5 M NaOH dans un ballon de 50 mL avec l'eau déionisée et ajuster au trait de jauge.

3.2 Détermination du contenu en eau selon ASTM(2010)

1. Peser 1 bécher (250ml).
2. Mettre 5 g substrat dans ce bécher.
3. Peser le bécher avec le solide.
4. Mettre au four à 6°C pour une période d'au moins 4 jours.
5. Sortir du four et laisser refroidir dans un dessiccateur
6. Peser le bécher avec le solide sec.
7. Déterminer le contenu en eau du solide selon la formule suivante :

$$\text{Teneur en eau} = \frac{\text{Masse}_{\text{substrat humide}} - \text{Masse}_{\text{substrat sec}}}{\text{Masse}_{\text{substrat sec}}}$$

ou,

$$\text{Humidité} = \frac{\text{Masse}_{\text{substrat humide}} - \text{Masse}_{\text{substrat sec}}}{\text{Masse}_{\text{substrat humide}}}$$

3.3 Contenu en eau du solide mouillé et relargage de métaux

1. Placer 2g de substrat dans un erlenmeyer de 500ml contenant 200ml de 0,05 M NaNO_3 . Répéter la procédure 2 fois afin d'obtenir 3 erlenmeyer identiques. Mettre à agiter à 150RPM pendant une période de 48 h.

2. Durant cette période, ajuster le pH à 7 par ajouts de HNO_3 ou de NaOH
3. Arrêter l'agitateur et prélever un échantillon liquide de 100ml à l'aide de la pipette (10ml) en évitant autant que possible d'aspirer les particules de solide.
4. Filtrer le liquide à l'aide d'une seringue (60 ml) et d'un filtre $0,45\mu\text{m}$ et placer l'échantillon dans deux tubes de polyéthylène (50ml).
5. Les échantillons doivent être réfrigérés à 4°C jusqu'au moment de leur analyse par ICP-MS. Ils seront acidifiés par le laboratoire d'analyse avec du HNO_3 et de d'autres acides si nécessaire.
6. Transvider le liquide et le solide restant dans un tube à centrifugeuse de 50ml. Si il reste trop de liquide, prélever et jeter du surnageant avant de procéder au transfert. Si des solides restent collés aux parois de l'ermeneyer, rincer à répétition avec le surnageant du tube jusqu'à ce que la très grande majorité du solide soit dans le tube de centrifugeuse.
7. Centrifuger pour 10 minutes à approximativement 11000 RPM ($10000 \times g$). Dans la centrifugeuse, la masse des tubes opposés ne doit pas varier par plus de 0,1g. Équilibrer les tubes en enlevant du surnageant.
8. Prélever le maximum de liquide à l'aide de la pipette 10ml et 1ml et jeter.
9. Mettre le solide mouillé dans un bécher ayant été pesé au préalable.
10. Peser le bécher avec le solide mouillé.
11. Mettre au four à 110°C pour une période d'environ 12 à 24h, ou jusqu'à ce que le solide soit sec.
12. Sortir du four et laisser refroidir dans un dessiccateur.
13. Peser le bécher avec le solide sec et déterminer le contenu en eau du solide mouillé.
14. Faire la moyenne des trois mesures de contenu en eau pour chaque substrat. Cette mesure sera utilisée afin d'estimer le contenu en eau du solide mouillé lors de l'essai de désorption

3.4 Cinétique d'adsorption

1. Ajouter 2 g de substrat et 200 ml de solution de NaNO_3 0,05M dans un erlenmeyer (500ml). Répéter dans deux autres erlenmeyers. L'un sera un duplicata tandis que l'autre demeurera sans nickel et servira de témoin pour le pH.
2. Mettre les erlenmeyers sur l'agitateur rotatif à une vitesse de 150 RPM.
3. Mettre la sonde ATC dans un tube rempli d'eau et noter la température régulièrement au courant de l'essai.
4. Ajuster le pH de la solution à 7 par ajouts de HNO_3 et de NaOH sur une période de 24h.
5. Ajouter 0,136 ml de 0,175M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans deux des trois erlenmeyers à l'aide de la pipette (1ml). Débuter l'expérience sur le premier réacteur, puis, après 20 minutes, débiter l'expérience sur le second réacteur. Partir le chronomètre au moment de l'ajout de la solution de nitrate de nickel.
6. Quelques secondes après l'ajout de la solution de nickel, arrêter l'agitateur et prendre un échantillon de 6 ml du liquide à l'aide de la pipette (10ml) en évitant autant que possible d'aspirer les particules de solide. Repartir l'agitateur.
7. Mettre la solution dans une seringue de 10ml équipé d'un filtre $0,45\mu\text{m}$.
8. Filtrer et récupérer le liquide dans un tube de polyéthylène 10ml. Ne pas acidifier (à cause de la formation de précipités d'acides humiques et d'alginates de sodium).

9. Repartir l'agitateur, puis arrêter de nouveau pour chaque prise d'échantillon. Prendre des échantillons du liquide aux temps : 3 min, 10 min, 20min, 40 min, 1h30, 4h, 10h et 24h.
10. Mesurer le pH régulièrement au courant de l'essai.
11. Placer les échantillons au réfrigérateur jusqu'à leur analyse
12. Analyser les échantillons par AAS pour le nickel dans les 5 jours.
13. Répéter pour les 5 autres substrats.

3.5 Préparation de la solution de NaNO_3 0,05M à l'équilibre avec le substrat à pH 7 pour usage au cours des expériences de désorption

1. Pendant l'expérience d'adsorption, préparer un erlenmeyer de 500ml contenant 4g de substrat (sec) et 400ml de solution de NaNO_3 0,05M.
2. Mettre l'erlenmeyer sur l'agitateur rotatif à une vitesse de 150 RPM.
3. Ajuster le pH de la solution à 7 (ou à un autre pH jugé plus approprié pour que le pH des expériences de désorption soit de 7) par ajouts de HNO_3 ou de NaOH sur une période de 24h.
4. Filtrer les 400ml de solution de cet erlenmeyer ainsi que les 200ml de solution de l'erlenmeyer témoin-pH à $0,45\mu\text{m}$, puis combiner le tout ensemble dans un bécher et recouvrir de parafilm pour usage lors de l'expérience d'isothermes de désorption.

3.6 Cinétique de désorption

1. Après avoir prélevé le dernier échantillon pour l'expérience d'adsorption, prélever 100 ml du liquide restant à l'aide de la pipette 10 ml et jeter.
2. Transvider le liquide et le solide des 3 erlenmeyers dans trois tube à centrifugeuse de 50ml, brasser manuellement et centrifuger pour 10 minutes à approximativement 11000 RPM ($10000 \times g$). La masse des tubes opposés ne doit pas varier par plus de 0,1g. Équilibrer les tubes en enlevant du surnageant.
3. Prélever le surnageant jusqu'au niveau permettant d'obtenir un échantillon de 6-10 ml pour chaque substrat. Par exemple, si les algues ont gonflé jusqu'à la barre des 15ml dans le tube, prélever et jeter le surnageant jusqu'à la barre des 22ml pour ce substrat. Si les copeaux de bois atteignent la barre des 5 ml, prélever et jeter le surnageant jusqu'à la barre des 12ml. Ceci permettra d'obtenir la concentration en nickel du surnageant pour le ratio solide liquide le plus élevé possible pour chaque substrat. Cette concentration sera utilisée afin de calculer la concentration initiale lors de l'essai de désorption.
4. Pour les deux tubes contenant du nickel, prélever le restant du liquide (le plus de liquide possible), filtrer à $0,45\mu\text{m}$ récupérer le liquide dans un tube de polyéthylène 10ml. Ne pas acidifier (à cause de la formation de précipités d'acides humiques et d'alginate de sodium).
5. Pour le tube sans nickel, prélever le restant du liquide (le plus de liquide possible) et jeter.

6. Peser les tubes contenant le solide mouillé
7. Transvider le solide mouillé de chaque tube dans trois erlenmeyers de 500ml propres et bien identifiés.
8. Peser le tube vide afin de connaître le poids du solide mouillé ayant été transvidé.
9. Évaluer la quantité de solide sec dans le réacteur en utilisant le poids de solide mouillé et le contenu en eau approximatif mesuré à la section 3.3. Ceci permettra d'évaluer la quantité de solution résiduelle et de calculer la concentration de Ni dans la solution initiale.
10. Ajouter X ml de solution de la solution de NaNO_3 0,05M à l'équilibre avec le substrat (étape 3.5) au réacteur, afin d'obtenir un ratio solide : liquide de 10 g/L (X sera calculé à partir du poids de solide sec estimé dans le réacteur). Partir le chronomètre au moment de l'ajout de la solution de NaNO_3 . Comme pour l'expérience d'adsorption, attendre 20 min avant de débiter l'expérience de désorption dans le second erlenmeyer.
11. Brasser manuellement quelques secondes suivant l'ajout de la solution puis prendre un échantillon de 6ml du liquide à l'aide de la pipette (10ml) en évitant autant que possible d'aspirer les particules de solide. Mettre sur l'agitateur à 150 RPM.
12. Filtrer le liquide à $0,45\mu\text{m}$ et récupérer l'échantillon dans un tube de polyéthylène 10ml. Ne pas acidifier (à cause de la formation de précipités d'acides humiques et d'alginate de sodium).
13. Arrêter l'agitateur pour chaque prise d'échantillon aux temps : 3min, 10 min, 20min, 40 min, 1h30, 4h, 10h et 24h.
14. Mesurer le pH régulièrement au courant de l'essai.
15. Placer les échantillons au réfrigérateur jusqu'à leur analyse.
16. Analyser les échantillons par AAS pour le nickel dans les 5 jours.
17. Répéter pour les 5 autres substrats.

Notes :

1. Au cours des expériences d'adsorption et de désorption, 56 ml (9 x 6 ml) de solution sont prélevés et le ratio solide-liquide passe de 10 g/L à 13.7 g/L.

ANNEXE B – PROTOCOLE DES ESSAIS D'ÉQUILIBRATION (NaNO₃ 0.05M)

 IRME UQAT-POLYTECHNIQUE Institut de recherche en mines et environnement PROTOCOLE EXPERIMENTAL	
Version : 1	Date :Août 2018
Auteur : Dominique Richard	
Titre: Isothermes d'adsorption et de désorption du nickel dans une solution de NaNO ₃	
Mots clés: sorption, adsorption, désorption, nickel	

1. Objectif

L'objectif est de déterminer la quantité maximale de nickel pouvant être adsorbée puis désorbée sur six substrats en absence de cations compétiteurs.

2. Matériels et réactifs nécessaires

Substrats

Cendre de bois
Compost
Algue
Tourbe
Copeaux de bois
Algues-traitées HCL

Réactifs

Acide nitrique, HNO_3 (5M, 0,5M et 0,1M)
Hydroxyde de sodium, NaOH (5M, 0,5M et 0,1M)
Nitrate de sodium, NaNO_3 (0,05 M)
Nitrate de nickel, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,175M)

Matériel

Balances de 0,01 g de précision (préalablement calibrées)
Agitateur rotatif MaxQ 2000 de Thermo Scientific
Centrifugeuse Megafuge 8 de Thermo Scientific
Chronomètre
90 tubes à centrifugeuse de polyéthylène LDPE (50 ml)
60 tubes de polyéthylène (15ml ou 50ml)
Ballons volumétriques de 1 L, 50ml
2 béchers (200ml et 1L)
Pipette automatisée (10ml, 1ml, 100 μ l)
Embouts de pipette
270 seringues (10 ml ou 30 ml)
270 filtres pour seringues 0,45 μ m (PVDF)
90 filtres 0,45 μ m
Erlenmeyer de filtration
Spatule et coupelles en plastique
Pissette
Eau déionisée

Appareillages pour les analyses

pH-mètre Orion Star A211 Benchtop Meter
Électrode de pH Orion Ag/AgCl remplissable à jonction simple
Sonde ATC Thermo Scientific

3. Démarche de travail

3.1 Préparation des solutions:

-0,05 M NaNO_3 solution: dissoudre 4,250 g de NaNO_3 dans un ballon volumétrique d'1 L avec l'eau déionisée et ajuster au trait de jauge.

-0,175 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solution dissoudre 2.55g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans un ballon de 50ml avec l'eau déionisée et ajuster au trait de jauge.

-5 M HNO_3 solution: diluer 16,08 mL de HNO_3 (69%, densité = 1,42 kg/L) dans un ballon de 50 mL avec l'eau déionisée et ajuster au trait de jauge.

-0,5 M HNO_3 solution: diluer 1,61 mL de HNO_3 (69%, densité = 1,42 kg/L) dans un ballon de 50 mL avec l'eau déionisée et ajuster au trait de jauge.

-0,1 M HNO_3 solution: diluer 10 mL de 0,5 M HNO_3 dans un ballon de 50 mL avec l'eau déionisée et ajuster au trait de jauge. Toujours ajouter l'acide à l'eau

-5 M NaOH solution: dissoudre 9.9993 g de pelletes de NaOH dans un ballon volumétrique de 50 mL avec l'eau déionisée et ajuster au trait de jauge. Stocker les solutions de NaOH dans des bouteilles de plastique pour éviter la dissolution du verre.

-0,5 M NaOH solution: dissoudre 1 g de pelletes de NaOH dans un ballon volumétrique de 50 mL avec l'eau déionisée et ajuster au trait de jauge. Stocker les solutions de NaOH dans des bouteilles de plastique pour éviter la dissolution du verre.

-0,1 M NaOH solution: diluer 10 mL de 0,5 M NaOH dans un ballon de 50 mL avec l'eau déionisée et ajuster au trait de jauge.

3.2 Détermination du contenu en eau selon ASTM (2010)

1. Peser 1 bécher (250ml).
2. Mettre 5 g substrat dans ce bécher.
3. Peser le bécher avec le solide.
4. Mettre au four à 60°C pour une période de 4 jours.
5. Sortir du four et laisser refroidir dans un dessiccateur
6. Peser le bécher avec le solide sec.
7. Déterminer le contenu en eau du solide selon la formule suivante :

$$\text{Teneur en eau} = \frac{\text{Masse}_{\text{substrat humide}} - \text{Masse}_{\text{substrat sec}}}{\text{Masse}_{\text{substrat sec}}}$$

ou,

$$\text{Humidité} = \frac{\text{Masse}_{\text{substrat humide}} - \text{Masse}_{\text{substrat sec}}}{\text{Masse}_{\text{substrat humide}}}$$

3.3 Contenu en eau du solide mouillé

1. Placer 0,4g de substrat dans un tube de centrifugeuse de 50ml contenant 40ml de 0,05 M NaNO_3 . Répéter la procédure 2 fois afin d'obtenir 3 tubes identiques. Mettre à agiter à 150RPM pendant une période de 48 h.
2. Durant cette période, ajuster le pH à 7 par ajouts de HNO_3 ou de NaOH .

3. Arrêter l'agitateur et centrifuger pour 10 minutes à approximativement 11000 RPM (10000 x g). Dans la centrifugeuse, la masse des tubes opposés ne doit pas varier par plus de 0,1g. Équilibrer les tubes en enlevant du surnageant.
4. Prélever le liquide (le plus de liquide possible) à l'aide de la pipette (10ml) et jeter.
5. Peser le tube avec le solide mouillé
6. Mettre au four à 60°C pour une période de 6 jours, ou jusqu'à ce que le solide soit sec.
7. Sortir du four et laisser refroidir dans un dessiccateur.
8. Peser le tube avec le solide sec et déterminer le contenu en eau du solide mouillé.
9. Faire la moyenne des trois mesures de contenu en eau pour chaque substrat. Cette mesure sera utilisée afin d'estimer le contenu en eau du solide mouillé lors de l'essai de désorption

3.4 Isotherme d'adsorption

1. Peser X g de substrat humide correspondant à 0,4 g de substrat sec. Ajouter les 0,4 g de substrat (sec) et 40 ml de solution de NaNO_3 0,05M dans un tube de centrifugeuse (50ml) dont le poids est connu. Répéter cinq fois et numéroté les tubes de 1 à 6.
2. Répéter le tout trois fois afin de faire l'expérience en triplicata
3. Préparer un dernier tube de la même manière. Ce tube demeurera sans nickel et servira de témoin pour le pH.
4. Mettre les tubes à plat sur l'agitateur rotatif à une vitesse de 150 RPM.
5. Mettre la sonde ATC dans un tube rempli d'eau et noter la température régulièrement au courant de l'essai.
6. Pour chaque tube, ajuster le pH de la solution à 7 par ajouts de HNO_3 ou de NaOH sur une période de 24h.
7. Lorsque le pH est stable, ajouter 2,3 μl de 0,175M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à l'aide de la pipette (100 μl) et 0,398 ml de 0,05M NaNO_3 à l'aide de la pipette (1ml) dans le tube #1.
8. Ajouter 27 μl de 0,175M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à l'aide de la pipette (100 μl) et 0,373 ml de 0,05M NaNO_3 à l'aide de la pipette (1ml) dans le tube #2.
9. Ajouter 58 μl de 0,175M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à l'aide de la pipette (100 μl) et 0,342 ml de 0,05M NaNO_3 à l'aide de la pipette (1ml) dans le tube #3.
10. Ajouter 0,113ml de 0,175M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 0,287 ml de 0,05M NaNO_3 à l'aide de la pipette (1ml), dans le tube #4.
11. Ajouter 0,229ml de 0,175M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 0,171 ml de 0,05M NaNO_3 à l'aide de la pipette (1ml), dans le tube #5.
12. Ajouter 0,4ml de 0,175M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à l'aide de la pipette (1ml), dans le tube #6.
13. Mesurer le pH régulièrement au courant de l'essai.
14. Après 20-24h, prélever 6 ml du liquide à l'aide de la pipette (10ml) en évitant autant que possible d'aspirer les particules de solide.
15. Mettre la solution dans une seringue de 10ml équipé d'un filtre 0,45 μm . Filtrer et récupérer le liquide dans un tube de polyéthylène 10ml. Ne pas acidifier (à cause de la formation de précipités d'acides humiques et d'alginate de sodium).
16. Placer les échantillons au réfrigérateur jusqu'à leur analyse
17. Analyser les échantillons par AAS pour le nickel dans les 5 jours.
18. Répéter pour les 5 autres substrats.

3.5 Préparation de la solution de NaNO_3 0,05M à l'équilibre avec le substrat à pH 7 pour usage au cours des expériences de désorption

1. Pendant l'expérience d'adsorption, préparer un erlenmeyer de 1L contenant 9g de substrat (sec) et 900ml de solution de NaNO_3 0,05M.
2. Mettre l'erlenmeyer sur l'agitateur rotatif à une vitesse de 150 RPM.
3. Ajuster le pH de la solution à 7 (ou à un autre pH jugé plus approprié pour que le pH des expériences de désorption soit de 7) par ajouts de HNO_3 ou de NaOH sur une période de 24h.
4. Filtrer les 900ml de solution contenues dans l'erlenmeyer à $0,45\mu\text{m}$, puis réserver dans un bécher recouvert de parafilm pour usage lors de l'expérience d'isothermes de désorption.

3.6 Isotherme de désorption

1. Après avoir prélevé les 6 échantillons pour l'expérience d'isothermes d'adsorption, brasser manuellement les tubes, puis centrifuger pour 10 minutes à approximativement 11000 RPM (10000 x g). La masse des tubes opposés ne doit pas varier par plus de 0,1g. Équilibrer les tubes en enlevant du surnageant.
2. Prélever le restant du liquide (le plus de liquide possible).
3. Peser les 6 tubes de centrifugeuse 50ml contenant le solide mouillé
4. Calculer le poids du solide mouillé en soustrayant le poids du tube plein de solide mouillé au poids du tube vide (pesé à la section 3.4)
5. Ajouter 38 ml de solution de la solution de NaNO_3 0,05M à l'équilibre avec le substrat (étape 3.5) à chaque tube afin d'obtenir un ratio solide : liquide proche de celui obtenu lors de l'expérience correspondante d'isotherme d'adsorption (en considérant qu'un peu de solide a été extrait avec le liquide à l'étape 2).
6. Évaluer le poids du solide sec en utilisant le poids de solide mouillé et le contenu en eau approximatif mesuré à la section 3.3 et calculer le ratio solide liquide.
7. Mettre à plat sur l'agitateur rotatif à une vitesse de 150 RPM.
8. Mesurer le pH régulièrement au courant de l'essai.
9. Après 24h, prélever 6 ml du liquide à l'aide de la pipette (10ml) en évitant autant que possible d'aspirer les particules de solide.
10. Mettre la solution dans une seringue de 10ml équipé d'un filtre $0,45\mu\text{m}$. Filtrer et récupérer le liquide dans un tube de polyéthylène 10ml. Ne pas acidifier (à cause de la formation de précipités d'acides humiques et d'alginate de sodium).
11. Placer les échantillons au réfrigérateur jusqu'à leur analyse.
12. Analyser les échantillons par AAS pour le nickel dans les 5 jours.
13. Répéter pour les 5 autres substrats.

Notes :

Au cours des expériences d'adsorption et de désorption, 6 ml de solution sont prélevés et le ratio solide-liquide passe de 40 g/L à 45,5 g/L.

ANNEXE C – PROTOCOLE DES ESSAIS MOYEN-TERME EN MODE CUVÉE (DNC SYNTHÉTIQUE)

 PROTOCOLE EXPERIMENTAL	
Version : 1	Date : Août 2018
Auteur : Dominique Richard	
Titre: Essais en batch d'une durée de 6 semaines dans une solution de DNC	
Mots clés: sorption, nickel, batch	

1. Objectif

Déterminer l'évolution à moyen terme (6 semaines) de la qualité d'un DNC synthétique en présence de 4 différents substrats en conditions non-stériles.

2. Matériels et réactifs nécessaires

Substrats

Cendre de bois

Compost

Tourbe – THD (Tourbe Home dépôt)

Tourbe –TLT (Tourbe Lac Tio)

Réactifs

Carbonate de Calcium CaCO_3

Sulfate de Calcium $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Sulfate de Magnésium $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Chlorure de sodium NaCl

Sulfate de sodium Na_2SO_4

Sulfate de potassium, K_2SO_4 (9,27 g/L)

Nitrate de sodium, NaNO_3 (0,05 M)

Sulfate de nickel, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,175M)

Sulfate de zinc, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,175M)

Chlorure de cobalt $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,175M)

Sulfate de Manganèse $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,175M)

Bicarbonate de sodium NaHCO_3 (7,48 g/L)

48 bouteilles de réactifs pour mesure du DCO

Matériel

Balances de 0,01 g de précision (préalablement calibrées)

2 Agitateur rotatif (MaxQ 2000 de Thermo Scientific, et no name de Cole Parmer)

Agitateur magnétique et barreaux

Centrifugeuse Megafuge 8 de Thermo Scientific

12 Erlenmeyer de 500ml

6 tubes à centrifugeuse de polypropylène (50 ml)

195 tubes à centrifugeuse de polypropylène (15ml)

64 tubes pour DCO Hach - Low range

Ballons volumétriques de 2L, 100ml, 50ml, 25ml

2 Bêchers 1L

Pipette automatisée, et embouts (10ml, 1ml, 100µl)

72 seringues (30ml), 72 filtres à seringues 0,45µm (PVDF)

Erlenmeyer, verrerie de filtration, filtres millipore 0,45µm

Contenant de plastique de 4L propre avec bouchon

Spatule, coupelles en plastique, pissette, eau déionisée

Appareillages pour les analyses

pH-mètre Orion Star A211 Benchtop Meter

Électrode de pH Orion Ag/AgCl remplissable à jonction simple

Électrode ORP double jonction

Sonde ATC Thermo Scientific

Digesteur Hach

Spectromètre Hach (j'utiliserai celui du labo de Denis Bouchard)

3. Démarche de travail

3.1 Préparation des solutions:

- Solution de 9,27 g/L K_2SO_4 : dissoudre 0,4636g de K_2SO_4 dans un ballon de 50ml avec l'eau déionisée et ajuster au trait de jauge.
- Solution de 0,05 M $NaNO_3$: dissoudre 2,125g de $NaNO_3$ dans un ballon volumétrique de 500 ml avec l'eau déionisée et ajuster au trait de jauge.
- Solution de 0,175 M $NiSO_4 \cdot 6H_2O$: dissoudre 2.2999g de $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ dans un ballon de 50ml avec l'eau déionisée et ajuster au trait de jauge.
- Solution de 0,175 M $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$: dissoudre 1,2581g de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ dans un ballon de 25ml avec l'eau déionisée et ajuster au trait de jauge.
- Solution de 0,175 M $CoCl_2 \cdot 6H_2O$: dissoudre 1,0409g de $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ dans un ballon de 25ml avec l'eau déionisée et ajuster au trait de jauge.
- Solution de 0,175 M $MnSO_4 \cdot H_2O$: dissoudre 0,7395g de $MnSO_4 \cdot H_2O$ dans un ballon de 25ml avec l'eau déionisée et ajuster au trait de jauge.
- Solution de 7,48 g/L $NaHCO_3$: dissoudre 0,374g de $NaHCO_3$ dans un ballon de 50ml avec l'eau déionisée et ajuster au trait de jauge.

3.2 Préparation du DNC (4 litres)

1. Placer deux béchers de 1L contenant 800ml d'eau déionisée sur une plaque magnétique et agiter.
2. Peser 2,16g de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ et ajouter à chaque bécher
3. Peser 1,3g de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ et ajouter au bécher.
4. Peser 0,272g de $NaCl$ et ajouter au bécher.
5. Peser 0,092g de Na_2SO_4 et ajouter au bécher.
6. Ajouter 2ml de K_2SO_4 9,27 g/L au bécher.
7. Ajouter 1,239 ml de $NaNO_3$ 0,05M au bécher.
8. Ajouter 0,321 ml de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ au bécher.
9. Ajouter 0,416 ml de $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ au bécher.
10. Ajouter 0,226 ml de $MnSO_4 \cdot H_2O$ au bécher.
11. Ajouter 4 ml de $NaHCO_3$ 7,48 g/L au bécher
12. Ajouter 1,45ml de $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ au bécher.
13. Lorsque les réactifs sont dissout, transvider le contenu du 1^{er} bécher dans un ballon de 2L et ajuster au trait de jauge avec de l'eau déionisée
14. Filtrer la solution à 0,45 μ m à l'aide de la verrerie de filtration et des filtres millipore
15. Répéter les étapes 12 et 13 avec le contenu du 2^{ième} bécher et combiner les 4L de solution filtrée dans un contenant de plastique propre de 4L.

3.3 Détermination du contenu en eau selon ASTM(2010)

1. Peser 1 bécher (250ml).
2. Mettre 5 g substrat dans ce bécher.
3. Peser le bécher avec le solide.

4. Mettre au four à 60°C pour une période d'au moins 4 jours (Jusqu'à l'obtention d'un poids constant)
5. Sortir du four et laisser refroidir dans un dessiccateur
6. Peser le bécher avec le solide sec.
7. Déterminer le contenu en eau du solide selon la formule suivante :

$$\text{Teneur en eau} = \frac{\text{Masse}_{\text{substrat humide}} - \text{Masse}_{\text{substrat sec}}}{\text{Masse}_{\text{substrat sec}}}$$
 ou,

$$\text{Humidité} = \frac{\text{Masse}_{\text{substrat humide}} - \text{Masse}_{\text{substrat sec}}}{\text{Masse}_{\text{substrat humide}}}$$

3.4 Essai en batch

1. Avant de débiter l'essai prélever 110 ml de la solution de DNC. Séparer cet échantillon dans 3 tubes de polypropylène, deux de 50ml (pour l'analyse AAS des cations et pour l'analyse par ICP 21 métaux), et un de 15ml (pour l'analyse par chromatographie ionique et l'alcalinité).
2. Ajouter 3g de substrat (poids sec) dans un erlenmeyer (500ml). Répéter dans deux autres erlenmeyers. L'un sera un duplicata tandis que l'autre servira de témoin pour l'analyse des cations et anions (21 métaux-ICP, 8 métaux-AAS, anions) au milieu de l'essai (après 3 semaines).
3. Pour la tourbe (TLT et THD) ajouter 0.6 g de CaCO₃ dans chaque erlenmeyer.
4. Pour débiter l'essai, ajouter 300ml de solution de DNC dans chaque erlenmeyer et mettre les erlenmeyers sur les deux agitateurs rotatifs à une vitesse de 150 RPM.
5. Mettre la sonde ATC dans un tube rempli d'eau et noter la température régulièrement au courant de l'essai.
6. Laisser le pH et le potentiel redox de la solution s'équilibrer sur une période de 24h, puis mesurer dans chaque réacteur (arrêter et repartir l'agitateur pour chaque manipulation).
7. Après 48h, mesurer à nouveau le pH et le potentiel redox dans les 12 réacteurs. Prendre au même moment, dans les 8 réacteurs de l'essai seulement, un échantillon de 12 ml du liquide à l'aide de la pipette (10ml) (en deux temps), en évitant autant que possible d'aspirer les particules du solide.
8. Mettre la solution dans une seringue de 30ml équipée d'un filtre 0,45µm.
9. Filtrer et récupérer le liquide dans 1 tube de polypropylène 15 ml. Ce tube sera le tube#1 (pour l'analyse du nickel par AAS)
10. À l'aide de la pipette (10ml) munie d'un nouvel embout, prélever 3 sous-échantillons de 2ml dans le tube #1 et les placer dans 2 tubes de polypropylène 15ml : le tube #2 (pour l'analyse des sulfates par chromatographie ionique) et le tube #3 (pour l'analyse du COD), et dans un tube de réactifs pour DCO Low-range (pour l'analyse du DCO). Ne pas acidifier.
11. Repartir l'agitateur, puis arrêter de nouveau pour chaque prise d'échantillon et mesure de pH/ORP. Prendre des échantillons du liquide à chaque semaine jusqu'à un temps de 6 semaines, puis prendre un dernier échantillon après 8 semaines (pour ce faire répéter les étapes 7 à 9).

12. Après 3 semaines, prélever un échantillon de 80 ml dans chaque réacteur témoin pour l'analyse des 21 métaux par ICP (50ml), 8 métaux par AAS (24ml), des anions (1ml) et de l'alcalinité (5ml).
13. Mettre la solution dans une seringue 30 ml équipée d'un filtre 0,45µm.
14. Filtrer 3 fois (changer le filtre au besoin) et récupérer le liquide dans 2 tubes de polypropylène 50ml (un pour ICP, un pour AAS)
15. À partir du tube de 50ml pour AAS contenant 30ml d'échantillon, prélever 1-2ml pour l'analyse des anions et placer dans 1 tube de polypropylène de 15ml (pour l'analyse par chromatographie ionique). Prélever également 5ml et mesurer l'alcalinité.
16. Après 8 semaines, prélever un échantillon de 30ml dans chaque réacteur témoin pour l'analyse des 8 métaux par AAS (24ml), des anions (1ml) et de l'alcalinité (5ml). Répéter l'étape 13, filtrer puis répéter l'étape 15.
17. Placer les échantillons au réfrigérateur jusqu'à leur analyse
18. Analyser les échantillons par AAS pour le nickel dans les 5 jours.

Notes :

Au cours des expériences en batch, 96 ml (8 x 1 ml) de solution sont prélevés et le ratio solide-liquide passe de 10 g/L à 143.7 g/L.

ANNEXE D – PROTOCOLE DES ESSAIS EN COLONNES

		PROTOCOLE EXPERIMENTAL	
		Nombres de pages: 12	
		Date : Janvier 2019	
Auteur : Dominique Richard			
Titre: Essais en colonnes (4.8L) - Comparaison de trois substrats pour le traitement du DNC contaminé au nickel.			
Mots clés: sorption, nickel, colonnes			

1. Objectif

Déterminer l'évolution à long terme (2-4mois) de la qualité d'un DNC synthétique s'écoulant de bas en haut dans des colonnes de plexiglas en présence de trois différents substrats. Le temps de résidence hydraulique pour les colonnes est de 16.5h. Chaque substrat est testé seul dans deux colonnes identiques.

2. Matériels et réactifs nécessaires

Substrats

Cendre de bois

Compost

Tourbe – HD (Tourbe Home dépôt) + 0.1g/g CaCO_3

Réactifs

Carbonate de Calcium CaCO_3

Sulfate de Calcium $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Sulfate de Magnésium $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Chlorure de sodium NaCl

Sulfate de sodium Na_2SO_4

Sulfate de potassium, K_2SO_4 (9,27 g/L)

Nitrate de sodium, NaNO_3 (0,05 M)

Sulfate de nickel, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,175M)

Sulfate de zinc, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,175M)

Chlorure de cobalt $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,175M)

Sulfate de Manganèse $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,175M)

Bicarbonate de sodium NaHCO_3 (7,48 g/L)

Sulfide reagent 1 Hach

Sulfide reagent 2 Hach

Acide nitrique HNO_3 (69%)

Réactifs Lamotte ou Hach pour sulfates

Acide sulfurique H_2SO_4 (0,02N)

Matériel

Balances de 0,01 g de précision (préalablement calibrées)

Spatule, coupelles en plastique, pissette, eau déionisée

Plaque agitatrice avant-arrière (celle du labo de Noura) avec set up de vide pour faire la densité relative (Gs)

6 Colonnes de 4.8L (12.7 cm de diamètre interne x 38 cm de hauteur)

Tubes de polypropylène (50 ml)

Tubes à centrifugeuse de polypropylène (15ml)

Ballons volumétriques de 500ml, 50ml

Béchers 300ml

Erlenmeyers (125ml, 250ml)

Béchers en téflon

Tubes à centrifugeuse NALGÈNE en PPCO

Pipette automatisée et embouts (10ml, 1ml, 100µl)
 Seringues (10ml), filtres à seringues 0,45µm (PVDF)
 Baril Bleu de 120L pour faire le mélange du DNC
 Baril Blanc de 200L avec valve au bas pour entreposer et distribuer le DNC
 12 seaux de 19L
 Pompes à fort débit et tubulures pour transvider le DNC du baril bleu au baril blanc
 Pompes à faible débit avec têtes et tubulures pour alimenter les colonnes
 Géotextile non-tissé, aiguillé, avec une conductivité hydraulique de 0.5 cm/s gris (Polyfelt TS 500)
Appareillages pour les analyses
 pH-mètre Orion Star A211 Benchtop Meter
 pH-mètre Hanna HI-5521
 Électrode de pH Orion Ag/AgCl à jonction simple
 Électrode ORP double jonction
 Sonde ATC Thermo Scientific
 DOHRMAN DC-190 chromatograph-total organic carbon analyzer
 Spectrophotomètre Lamotte
 Spectrophotomètre Hach

3. Démarche de travail

3.1 Préparation des solutions:

-Solution de 0,175 M $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: dissoudre 22.999g de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans un ballon de 500ml avec l'eau déionisée et ajuster au trait de jauge.
 -Solution de 0,175 M $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: dissoudre 2.5162g de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans un ballon de 50ml avec l'eau déionisée et ajuster au trait de jauge.
 -Solution de 0,175 M $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: dissoudre 2.0818g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans un ballon de 50ml avec l'eau déionisée et ajuster au trait de jauge.
 -Solution de 0,175 M $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: dissoudre 1.479g de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dans un ballon de 50ml avec l'eau déionisée et ajuster au trait de jauge.

3.2 Préparation du DNC (4 litres)

1. Placer 94L d'eau déionisée dans le baril (juste sous la ligne embossée de 95L).
2. Peser 108g de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et ajouter.
3. Peser 65g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et ajouter.
4. Peser 13.6g de NaCl et ajouter.
5. Peser 4.6g de Na_2SO_4 et ajouter.
6. Peser 0.927g de K_2SO_4 et ajouter.
7. Peser 0.263g de NaNO_3 et ajouter.
8. Peser 1.496g de NaHCO_3 et ajouter.
9. Ajouter 5.35 ml de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
10. Ajouter 5.943 ml de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ au bécher.
11. Ajouter 4.52 ml de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ au bécher.

12. Ajouter 40.278ml de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ au bécher.
13. Compléter avec de l'eau déionisée jusqu'à 100L.

3.3 Détermination du contenu en eau selon D2216-10 ASTM (2010)

1. Peser 1 bécher (250ml).
2. Mettre au moins 5 g substrat (poids sec) dans ce bécher.
3. Peser le bécher avec le solide.
4. Mettre au four à 60°C jusqu'à l'obtention d'un poids constant.
5. Sortir du four et laisser refroidir dans un dessiccateur.
6. Peser le bécher avec le solide sec.
7. Déterminer le contenu en eau du solide selon la formule suivante :
8. Teneur en eau = $\frac{\text{Masse}_{\text{substrat humide}} - \text{Masse}_{\text{substrat sec}}}{\text{Masse}_{\text{substrat sec}}}$
 Pour la teneur en eau, la formule suivante peut aussi être utilisée (ajuster les calculs à la formule utilisée):

$$\text{Humidité} = \frac{\text{Masse}_{\text{substrat humide}} - \text{Masse}_{\text{substrat sec}}}{\text{Masse}_{\text{substrat humide}}}$$

3.4 Détermination de la densité relative (D_r) selon ASTM D854-14. (2015).

1. Mettre environs 250ml de substrat dans 3 bécher de 300ml et ajouter de l'eau distillée/désaérée jusqu'à ce que le substrat soit saturé (mélanger avec un couteau si nécessaire).
2. Recouvrir le bécher d'une pellicule de plastique et laisser reposer une nuit (ou, dans le cas de la tourbe, au moins 48h).
3. Transvider le substrat mouillé dans 3 ballons de 500ml (aussi appelés pycnomètres) ayant été préalablement calibrés avec de l'eau à différentes températures. Utiliser un entonnoir et un couteau pour transvider le contenu dans les ballons.
4. Ajouter de l'eau distillée/désaérée jusqu'à ce que les ballons soient remplis au 2/3.
5. Mettre sur une plaque agitatrice et brancher sur le système de pompe à vide pour 2h.
6. Ajouter de l'eau distillée/désaérée jusqu'à 499ml dans le ballon et remettre 30min sous vide sur la plaque agitatrice.
7. Compléter à 500ml avec de l'eau distillée/désaérée.
8. Peser les ballons.
9. Mesurer la température dans les ballons.
10. Peser 3 tares en métal assez grosses pour recueillir le contenu de chaque ballon.
11. Transvider tout le contenu de chaque ballon dans une tare en rinçant avec de l'eau distillée pour récupérer tout le solide dans la tare.
12. Peser la tare avec le contenu humide.
13. Faire sécher les tares à 60°C jusqu'à ce qu'un poids constant soit obtenu et peser les tares sèches.
14. Calculer la gravité spécifique avec les données mesurées et les données de calibration des pycnomètres.

3.5 Caractérisation du solide pré-essai

Teneur en eau, CT, COT, S, COD, CEC, SSA, pH, digestion totale

Le sommaire des analyses pré-essai est présenté au tableau 2.

Les substrats frais sont : le compost, les cendres et la tourbe-HD. Sauf si indiqué autrement, les caractérisations pré-essai sont effectuées sur la tourbe-HD seule (sans CaCO_3).

1. Mesurer la teneur en eau du substrat frais ayant été séché à 40°C et entreposé à l'air libre selon la section 3.3.
2. Mesurer la teneur en eau du substrat saturé. Pour ce faire, saturer quelques grammes de substrat frais avec de l'eau, retirer l'excédent d'eau et mesurer la teneur en eau selon la section 3.3.
3. Broyer quelques grammes de substrat frais avec un pilon et mortier afin de bien homogénéiser puis analyser le carbone total (CT), le carbone organique total + carbone graphitique (COT) et le soufre (S) au four LECO.
4. Comme les cendres contiennent une proportion importante de carbone graphitique, faire analyser le carbone organique de ce substrat (COT) selon la méthode MA.200-Mét. 1.2 R5 m (CEAEQ, 2014).
5. Mesurer le carbone organique dissout (COD) d'un extrait liquide filtré de chaque substrat frais en utilisant l'analyseur de carbone DC-190 (DOHRMAN). L'extrait liquide est obtenu en brassant 10g (poids sec) de solide avec 100ml d'eau déionisée sur un agitateur rotatif à 160 RPM pendant 2h. L'extrait est ensuite filtré à 0.45 μm .
6. Procéder à la digestion totale de 1 g (poids sec) de chaque substrat frais avec les acides suivants : HNO_3 , $\text{HClO}_4 + \text{HF}$, en suivant le protocole d'Estula et Zagury (1999) (basé sur Tessier (1997)). Pour la tourbe, humidifier l'échantillon avec une quantité d'eau connue en mélangeant avec un couteau, puis estimer sa teneur en eau avant de le peser et de le placer dans le bécher en téflon. Analyser le lixiviat pour 24 éléments par ICP-MS (Al, As, Ba, B, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Ti, Zn).
7. Mesurer la capacité d'échange cationique (CEC) de chaque substrat frais selon le protocole d'Oudjehani et Zagury (1999) (basé sur Chapman 1995).
8. Faire mesurer la surface spécifique (SSA) de chaque substrat frais.
9. Mesurer le pH de chaque substrat frais en utilisant une version modifiée de la norme ASTM D 4972 – 95a. La modification consiste en l'utilisation d'un ratio solide-liquide de 1 : 50 au lieu de 1 : 10.
10. En suivant la même procédure, mesurer le pH du mélange tourbe-HD + CaCO_3 préparé à la section 3.6.

3.6 Préparation des substrats pour mettre dans les colonnes

1. Séparer le substrat pour les colonnes dans plusieurs plats de plastique (3-5 plats).
2. Déterminer le poids sec du substrat dans chaque plat.
3. Ajouter de l'eau aux substrats secs en mélangeant pour obtenir les teneurs en eau approximatives suivantes :
Cendres : 67% (formule teneur en eau section 3.3) ou 40% (formule humidité section 3.3),
Compost : 35% (formule teneur en eau section 3.3) ou 25% (formule humidité section

- 3.3),
 Tourbe : 225% (formule teneur en eau section 3.3) ou 70% (formule humidité section 3.3).
4. Pour la tourbe seulement, saupoudrer 0,1g de CaCO_3 par g de tourbe sèche dans chaque plat de tourbe mouillé et homogénéiser.
 5. À différents moments durant le montage des colonnes (début, milieu, fin), prélever 3 échantillons d'au moins 20g (humide) à partir des plats et placer dans des tares préalablement pesées afin de déterminer le contenu en eau du substrat par séchage selon la section 3.3.

3.7 Montage des colonnes

1. Découper 2 rondelles de géotextile par colonne.
2. Découper un morceau de crépine de plastique d'environ 3 cm.
3. Mettre les 2 plaques poreuses, 2 géotextiles et le morceau de crépine dans la colonne et remplir avec de l'eau distillée/désaérée. Peser la colonne remplie d'eau (ceci sert au calcul du degré de saturation).
4. Vider l'eau de la colonne.
5. Mesurer le diamètre des colonnes (moyenne sur 4 mesures : 2 en haut et 2 en bas)
6. Placer la plaque poreuse du bas et le géotextile du bas. Mesurer la hauteur restante dans la colonne, sans son couvercle (moyenne sur 4 mesures).
7. Peser la colonne vide.
8. Remplir avec le substrat préparé à la section 3.6 en 5 couches.
9. Compacter très légèrement avec un poids chacune des couches.
10. Rajouter une sixième petite couche légèrement compactée pour que le morceau de crépine dépasse le haut de la colonne d'environ 1cm.
11. Peser la colonne pleine de substrat et faire la différence entre le poids de la colonne pleine et de poids de la colonne vide pour obtenir le poids du substrat humide dans la colonne.
12. Mesurer l'épaisseur de la plaque poreuse et du géotextile du haut (moyenne sur 4 mesures).
13. Placer le géotextile du haut et la plaque poreuse du haut dans la colonne.
14. Mesurer l'espace restant entre la plaque poreuse et le haut de la colonne (4 mesures).
15. Placer le morceau de crépine et fermer le couvercle.
16. Utiliser les mesures recueillies au montage pour calculer la masse volumique sèche du substrat.
17. Mettre la colonne sous vide pour 30 minutes, puis saturer sous vide de bas en haut doucement jusqu'à ce que l'eau arrive au géotextile du haut. À ce moment débrancher le vide.
18. Continuer à saturer la colonne par écoulement gravitaire (eau distillée/désaérée).
19. Calculer le degré de saturation en utilisant les formules dans Chapuis (1989).
20. Lorsque la colonne est saturée (après 1 à 2 semaines), faire un essai de perméabilité.

3.8 Essais de perméabilité

1. Pendant que le système est branché sur les cellules Mariotte, faire un essai de perméabilité par écoulement gravitaire selon ASTM D2434-78 en installant des burettes dans les ports P1 et P3 sur le côté des colonnes. L'écoulement durant l'essai est de bas en haut.
2. Brancher la pompe péristaltique et ajuster le débit pour obtenir le TRH désiré en utilisant la formule suivante :

$$\text{TRH} = 16.5 \text{ heures} = \text{volume du solide} \times \text{porosité} \div \text{débit}$$

Dans cette formule, la porosité (n) est calculée en utilisant la formule suivante :

$$n = 1 - \frac{(\rho_d / \rho_w)}{D_r}$$

Où ρ_d , ρ_w , D_r sont la masse volumique sèche, la masse volumique de l'eau, et la densité relative des grains.

3. Avant le début des essais en colonnes, faire un essai de perméabilité avec la colonne branché sur la pompe (écoulement de bas en haut). Lors de cet essai, la pompe fournit de l'eau désaérée aux colonnes.
4. À la fin de l'essai en colonne, avant le démontage, faire un second essai de perméabilité avec la colonne branchée sur la pompe. Lors de cet essai, la pompe fournit du DNC aux colonnes.

Commentaires :

- Il n'était pas possible de mesurer la conductivité hydraulique pour la colonne entière car la conductivité hydraulique du géotextile n'était pas assez grande et entraînait une perte de charge trop importante à l'entrée des colonnes.
- les hauteurs de charge dans les burettes (h1 et h2) sont plus basses lorsque le liquide est du DNC vs de l'eau.
- La différence de charge est tellement petite qu'il est parfois impossible de mesurer une valeur de k_{sat} avec le débit de pompe utilisé dans les essais. Comme les matériaux sont très perméables, il faudrait utiliser un plus grand débit pour les mesures de perméabilité.

3.9 Essais en colonnes – mesure des paramètres de suivi

Le sommaire des paramètres de suivi ainsi que la fréquence des prélèvements est présenté au tableau 1. Le mode d'échantillonnage et le temps de conservation des échantillons sont basés sur ceux du guide DR-09-09 du CEAQ (2014).

Suite à la saturation des colonnes, débiter les essais en pompant du DNC synthétique dans les colonnes.

Les échantillons sont prélevés à l'entrée (E), aux trois ports d'échantillonnage sur le côté de la colonne (P1, P2, P3) et à la sortie (S) de la colonne. Pour prélever les échantillons à l'entrée, la

valve d'entrée des colonnes est fermée brièvement, les tuyaux d'alimentation sont débranchés du bas des colonnes et l'eau sortant de ces tuyaux est échantillonnée. Pour prélever les échantillons aux ports d'échantillonnage, une seringue est insérée dans les septums et l'eau est échantillonnée par écoulement gravitaire. L'aiguille de la seringue est changée aux deux semaines. Les échantillons à la sortie des colonnes sont prélevés à partir du goutte à goutte sortant. Les échantillons pour l'analyse du pH, du potentiel d'oxydo-réduction (POR), et de l'alcalinité ne sont pas filtrés. Tous les autres échantillons sont filtrés à 0.45µm.

Paramètres de suivi réguliers :

Les paramètres de suivi dans les colonnes sont : Le nickel, les 7 autres cations du DNC (Na, Mg, K, Ca, Zn, Co, Mn), le fer (colonnes de compost et de tourbe), le pH, le POR, l'alcalinité, le COD et les sulfates. L'ordre de prélèvement des échantillons est le suivant :

1. Échantillons pour le POR, le pH et l'alcalinité : Le POR est mesuré immédiatement, le pH est mesuré aussi rapidement que possible après la collecte de tous les échantillons, et l'alcalinité est mesurée la journée même ou le lendemain.
2. Échantillons pour le Ni, les 7 cations et le Fer : Les échantillons sont acidifiés aussi rapidement que possible après la collecte de tous les échantillons avec 1% HNO₃ (v/v).
3. Échantillons pour les sulfates : Les sulfates sont mesurés le jour même ou le lendemain par turbidimétrie.
4. Échantillons pour le COD : Les tubes à échantillons sont remplis à ras-bord pour éviter les échanges avec l'atmosphère et les échantillons pour le COD sont analysés dans les 48h après leur prélèvement.

Paramètres de suivi occasionnels :

Afin vérifier le TRH, les sulfates sont utilisés au début de l'essai comme un traceur en continu pour mesurer l'arrivée du DNC dans les colonnes. Durant les premiers 48h de l'essai, prélever sept échantillons de sulfates à différents intervalles de temps à la sortie des colonnes. Tracer une courbe de restitution en "S" afin de comparer le TRH théorique et le TRH mesuré.

Mesurer les sulfures à la sortie des colonnes au milieu et à la fin des essais.

Pendre un échantillon à la sortie des colonnes la septième semaine et le faire analyser pour 24 éléments chimiques (Al, As, Ba, B, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Ti, Zn) par ICP-MS.

À l'aide des différents ports d'échantillonnages E, P1, P2, P3 et S, mesurer les profils suivants le long des colonnes : pH, POR, nickel, fer (colonnes de compost et de tourbe), sulfures (colonnes de compost et de tourbe).

3.10 Démantèlement et caractérisation du solide post-essai

COT, CT, S, COD, CEC, pH, digestion totale, ESS, [Ni] dans l'eau porale, MEB

Le sommaire des analyses post-essai est présenté au tableau 2.

À la fin de l'essai démonter les colonnes et récupérer une tranche de solide (2.5 cm de largeur) des sections du bas, du milieu et du haut de chaque colonne. Homogénéiser la tranche de solide dans un bécher puis prélever des sous échantillons de ce mélange et placer directement dans les contenants appropriés pour mesurer les paramètres de caractérisation post-essai. Ici la teneur en eau précise de l'échantillon homogénéisé n'est pas connue et on doit utiliser la teneur en eau du substrat saturé estimée à la section 3.5 afin de déterminer le poids humide équivalent nécessaire pour chaque type de sous échantillon.

1. Mesurer la teneur en eau de chaque tranche homogénéisée selon la section 3.3 en prélevant et en pesant un sous-échantillon humide. Pour ce faire, prélever 25-50g humide (dépendamment du type de substrat) pour obtenir un poids sec de 10-15g. L'échantillon pour la teneur en eau est prélevé et pesé au démontage, au même moment que les autres échantillons de la caractérisation.
2. Prélever un sous échantillon homogénéisé des tranches du bas et du haut de chaque colonne pour la mesure du pH (équivalent à 2g poids sec), placer dans un erlenmeyer de 125ml et recouvrir d'une pellicule de parafilm. Le lendemain du démontage, mesurer le pH comme à la section 3.5.
3. Prélever un sous échantillon homogénéisé des tranches du bas et du haut de chaque colonne pour la mesure du COD (équivalent à 2.5g poids sec), placer dans un erlenmeyer de 125 ml et recouvrir d'une pellicule de parafilm. Au courant de la semaine qui suit le démontage, mesurer le carbone organique dissout (COD) comme à la section 3.5.
4. Prélever un sous échantillon homogénéisé des tranches du bas pour une seule colonne de chaque type pour mesurer la CEC (équivalent à 4 g poids sec). Placer l'échantillon dans un tube de centrifugeuse de 50ml et mesurer la CEC au courant de la semaine qui suit le démontage selon le protocole d'Oudjehani et Zagury (1999) (basé sur Chapman 1995).
5. Prélever un petit sous échantillon homogénéisé (10-15g poids humide) des tranches du bas et du haut de chaque colonne et des tranches du milieu pour une seule colonne de chaque type. Placer ce sous échantillon dans une coupelle en plastique puis homogénéiser à nouveau. Prélever 2 échantillons de ce mélange homogène (équivalent à 1g poids sec chacun) pour les extractions séquentielles sélectives (ESS) et les digestions totales. Pour les ESS, placer les échantillons dans des tubes de centrifugeuse en PPCO de 40ml. Pour les digestions totales, placer les échantillons dans des béchers en téflon, recouvrir d'une pellicule de parafilm et placer au frigo. Au courant de la semaine qui suit le démontage, procéder aux ESS en utilisant une version modifiée du protocole d'Estula et Zagury (1999) (basé sur Tessier (1997)) et analyser les extraits pour le nickel. Lorsque les ESS sont terminées, procéder à la digestion totale des échantillons dans les béchers de téflon selon ce même protocole et analyser les extraits pour le nickel (tous les substrats) et le fer (compost seulement).
6. Prélever un sous échantillon homogénéisé des tranches du bas et du haut de chaque colonne et remplir à ras-bord 2 tubes de centrifugeuse de 50ml par tranche pour les mesures suivantes : CT, COT, S, MEB, et pour l'extraction de l'eau porale. Le lendemain du démontage, centrifuger les tubes afin d'extraire l'eau porale. Filtrer l'extrait à 0.45µm et l'analyser pour le nickel. Transvider le solide dans une coupelle de plastique et sécher au four à 40°C pour une semaine. Placer les solides secs dans les tubes de centrifugeuse et conserver au frigo jusqu'à leur analyse. Effectuer les analyses de CT, COT, S comme à la section 3.5 ainsi que l'observation au MEB sur un échantillon du bas et du haut pour une seule colonne de chaque type. Pour le MEB, métalliser l'échantillon avant l'analyse.

Tableau 1. Paramètres de suivi des essais en colonnes

Paramètres de suivi réguliers	Type d'échantillon	Fréquence des analyses	Ports	Matériel et méthodes
pH	Liquide	T= 0, 48h, 1 sem., 2 sem., 1x/2sem.	E, P2, S	pH-mètre (Orion Star A211)
POR (mV)	Liquide	T= 0, 48h, 1 sem., 2 sem., 1x/2sem.	E, P2, S	pH-mètre (Hanna HI-5521)
Alcalinité (mg/L CaCO ₃ eq.)	Liquide	T= 0, 48h, 1 sem., 2 sem., 1x/2sem.	E, P2, S	Titration acide (APHA 2320, 1998)
Carbone organique dissout (COD) (mg/L)	Liquide	T= 0, 48h, 1 sem., 4 sem., 7 sem., fin	S	Combustion (APHA 5310, 2005) DOHRMAN DC-190 chromatograph
Nickel (mg/L)	Liquide	T= 0, 48h, 1 sem., 2 sem., 1x/2sem.	E, P2, S	Absorption atomique (AAS, Perkin-Elmer Analyst-200)
Na, Mg, K, Ca, Zn, Co, Mn (mg/L)	Liquide	T= 0, 1 sem., 4 sem, 1x/4sem.	E, S	Absorption atomique (AAS, Perkin-Elmer Analyst-200)
Fe _t (mg/L)	Liquide	aux 2 à 4sem.	S	Absorption atomique (AAS, Perkin-Elmer Analyst-200)
Sulfates (mg/L)	Liquide	T= 0-48h, 1 sem., 2 sem., 1x/2sem.	E, S	Méthode turbidimétrique, Kit HACH(SulfaVer 4 method) ou Lamotte (BaCl method)
Paramètres de suivi occasionnels	Type d'échantillon	Fréquence des analyses	Ports	Matériel et méthodes
24 éléments (µg/L)	Liquide	7 sem.	S	ICP-MS (Perkin Elmer OPTIMA 3100 RL)
Sulfures (ug/L)	Liquide	7 sem., dernière semaine de l'essai	S	Spectrophotométrie, Methylene Blue Method (kit HACH)
Profils pH, POR	Liquide	5 sem., 11 sem.	E, P1, P2, P3, S	pH-mètre
Profils Ni, Fe (mg/L) et sulfures (ug/L)	Liquide	Dernière semaine de l'essai	E, P1, P2, P3, S	AAS (Perkin-Elmer Analyst-200); Spectrophotométrie, Methylene Blue Method (kit HACH)

E : entrée de la colonne; P1, P2, P3 : ports d'échantillonnage 1, 2 et 3; S : sortie de la colonne

Tableau 2. Caractérisation pré et post-essai et mesure des paramètres hydrauliques

Paramètres	Échantillon	Moment des analyses	Horizons post-essai	Matériel et méthodes
pH	Extrait du solide	Pré et post-essai	B, H	pH-mètre Orion Star A211 (ASTM, 1995)
Capacité d'échange Cationique (CEC) (meq/100g)	Solide	Pré et post-essai	B	Oudjehani et Zagury (1999), (basé sur Chapman, 1995)
Surface spécifique (SSA) (m ² /g)	Solide	Pré-essai	-	Micromeritics Gimini III 2375 surface analyzer
Carbone (CT, COT) et soufre total (ST) (%)	Solide	Pré et post-essai	B, H	Combustion, four LECO
Carbone organique total (COT) des cendres (%)	Solide	Pré essai	-	Titrage MA. 405 – C1.1 r2 m (CEAEQ, 2014)
Carbone organique dissout (COD) (mg/L)	Extrait du solide	Pré et post-essai	B, H	Combustion (APHA 5310, 2005) DOHRMAN DC-190 chromatograph
Digestion totale : 24 éléments (µg/L)	Extrait du Solide	Pré-essai	-	ICP-MS (Perkin Elmer OPTIMA 3100 RL)
Digestion totale : Ni, Fe (mg/L)	Extrait du Solide	Post-essai	B, M, H	AAS (Perkin-Elmer Aanalyst-200)
Extractions séquentielles sélectives : Ni (mg/L)	Extrait du Solide	Post-essai	B, M, H	AAS (Perkin-Elmer Aanalyst-200)
Eau porale : Ni (mg/L)	Liquide	Post-essai	B, H	AAS (Perkin-Elmer Aanalyst-200)
Teneur en eau (%p/p sec)	Solide	Pré et post-essai	B, M, H	D2216-10, ASTM (2010)
Analyse élémentaire- MEB (%)	Solide	Post-essai	B,H	MEB
Paramètres hydrauliques	Échantillon	Moment des analyses		Matériel et méthodes
Densité relative (D _r)	Solide	Pré-essai		D854-14, ASTM (2015)
Masse volumique sèche (g/cm ³)	Solide	Pré-essai		-
Porosité (n)	Solide	Pré-essai		-
Conductivité hydraulique (cm/s ⁻¹)	Solide	Pré-essai et à la fin de l'essai		Chapuis et al. (1989)

B : échantillon, M : du milieu et H : du haut de la colonne

4. Références

APHA (1998). Standard methods for the examination of water and wastewater, American Public Health Association. *Inc., Washington. DC.*

APHA (2005). Standard methods for the examination of water and wastewater. *American public health association*, 21, 1600.

ASTM, 1995. Standard test method for pH of soils. In: annual book of ASTM standards, vol 04.08, section D4972-95a, Washington DC, pp 27–28.