

<b>Titre:</b>	Sélection d'un mélange réactif utilisé dans les biobarrières perméables pour le traitement des eaux souterraines contaminées par le drainage minier acide
<b>Auteur:</b>	Ioana Alice Cocos
<b>Date:</b>	2000
<b>Type:</b>	Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis
<b>Référence:</b>	Cocos, I. A. (2000). Sélection d'un mélange réactif utilisé dans les biobarrières perméables pour le traitement des eaux souterraines contaminées par le drainage minier acide [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <a href="https://publications.polymtl.ca/8594/">https://publications.polymtl.ca/8594/</a>
Citation:	

## Document en libre accès dans PolyPublie

Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/8594/>  
PolyPublie URL:

**Directeurs de recherche:** Réjean Samson, & Gérald J. Zagury  
Advisors:

**Programme:** Non spécifié  
Program:

## **NOTE TO USERS**

**This reproduction is the best copy available.**

**UMI<sup>®</sup>**



UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

**SÉLECTION D'UN MÉLANGE RÉACTIF UTILISÉ DANS LES  
BIOBARRIÈRES PERMÉABLES POUR LE TRAITEMENT DES EAUX  
SOUTERRAINES CONTAMINÉES PAR LE DRAINAGE MINIER ACIDE**

IOANA ALICE COCOS

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES  
(GÉNIE CHIMIQUE)

JUIN 2000



National Library  
of Canada

Acquisitions and  
Bibliographic Services

395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

Bibliothèque nationale  
du Canada

Acquisitions et  
services bibliographiques

395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

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

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-57400-8

Canadä

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

**SÉLECTION D'UN MÉLANGE RÉACTIF UTILISÉ DANS LES  
BIOBARRIÈRES PERMÉABLES POUR LE TRAITEMENT DES EAUX  
SOUTERRAINES CONTAMINÉES PAR LE DRAINAGE MINIER ACIDE**

présenté par : **COCOS Ioana Alice**

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

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

**M. JOLICOEUR Mario, Ph.D., président**

**M. SAMSON Réjean, Ph.D., membre et directeur de recherche**

**M. ZAGURY Gérald, ing., Ph.D., membre et codirecteur de recherche**

**M. CABRAL Alexandre, ing., Ph.D., membre**

*À ma merveilleuse famille*

## **REMERCIEMENTS**

Mis à part ma volonté et mon désir de faire une maîtrise ici, à l'École Polytechnique, ce rêve est devenu possible aussi grâce à la confiance et le support que certaines personnes m'ont accordés. C'est pour cette raison que je tiens à exprimer ma gratitude en tout premier lieu à mon directeur de recherche, Réjean Samson, et à Louise Deschênes, pour m'avoir acceptée comme étudiante et, par le fait même, d'avoir eu confiance en mes capacités. De plus, leurs conseils et leur savoir scientifique remarquable m'ont permis d'apprendre et de progresser énormément.

Mes plus sincères remerciements vont également à mon codirecteur, Gérald Zagury. Sa grande disponibilité, la rigueur de ses conseils ainsi que ses explications scientifiques m'ont aidée à m'épanouir professionnellement tout au long de mes travaux de recherche. D'ailleurs, c'est de Gérald que j'ai appris que la rigueur scientifique représente beaucoup plus que ce que je pensais. Je te remercie pour tout et particulièrement d'avoir été compréhensif et patient lors de périodes chargées.

J'aimerais aussi remercier professeur Bernard Clément pour les nombreuses heures de travail allouées à la génération de l'espace expérimental et à l'analyse statistique des résultats.

Ma reconnaissance va également à mes collègues qui m'ont entouré et qui ont contribué à créer une atmosphère si agréable de travail. Une appréciation particulière est adressée à Françoise, Cristina et Geneviève pour leur aide dans la réalisation de ce mémoire.

Enfin, j'aimerais remercier tout spécialement tous ceux qui m'ont encouragée dans la poursuite de ces travaux, dont principalement mon époux Val ainsi que mes parents Zoe et Eduard, qui continuent d'encourager et de soutenir tous mes rêves.

## RÉSUMÉ

La restauration des aquifères contaminés fait appel à différentes techniques de traitement, dont la bioremédiation, qui est une approche attrayante en raison principalement du coût des opérations impliquées. Pour le cas particulier d'une contamination des eaux souterraines par le drainage minier acide, qui peut s'étaler pendant plusieurs années, un biotraitements passif *in situ* s'avère une alternative très prometteuse. L'eau souterraine passe à travers une zone biologiquement active appelée « mur perméable réactif », afin d'être décontaminée. Malgré les travaux effectués sur ce sujet, une sélection méthodique et rigoureuse du mélange réactif optimal reste toujours un aspect à étudier. Le but principal de ce projet est de trouver la composition optimale du matériau qui constitue la zone active, soit le mélange réactif, et de générer un modèle prédictif du taux de réduction des sulfates en fonction de la composition du mélange.

La première étape du projet consistait à générer le design expérimental statistique. Plus spécifiquement, le but était d'identifier les valeurs optimales pour les différents facteurs qui affectent le processus, et de délimiter ainsi l'espace expérimental afférent. Pour ce faire, des contraintes de variation ainsi que des limites supérieures et inférieures ont été imposées pour certains composants du mélange, alors que les proportions des autres étaient constantes. Suite à la revue de littérature, les composants retenus pour la réalisation du mélange réactif étaient : une source de carbone (ex. copeaux de bois, compost de feuilles, fumier de volaille), une source de bactéries (sédiments de ruisseau),

un support poreux (sable ou résidus miniers oxydés), et un neutraliseur de pH (pierre à chaux). Un des éléments originaux de ce projet était l'incorporation d'urée – un produit chimique ayant un contenu élevé en azote, afin d'atteindre un rapport C : N : P optimal pour la croissance bactérienne. Suite à la génération d'un plan expérimental à l'aide du logiciel STATISTICA, 17 mélanges de composition différente ont été testés. Par conséquent, 17 réacteurs en cuvettes ont été mis en place (en duplicita) afin de tester l'évolution dans le temps des caractéristiques d'un drainage minier acide synthétique. Au bout de 41 jours, les concentrations en sulfates du drainage acide ont diminué de 2000-3200 mg/l à des valeurs inférieures à 90 mg/l, alors que l'efficacité d'enlèvement des métaux variait entre 93 et 99 % pour le cuivre, entre 51 et 84 % pour le nickel et entre 73 et 93 % pour le zinc selon le mélange.

La deuxième étape du projet, soit l'analyse statistique des résultats avait pour but de choisir le mélange réactif optimal en terme de réduction des sulfates, ainsi que de générer un modèle mathématique de prédition du taux de réduction des sulfates en fonction de la composition du mélange. Pour ce faire, le taux a été calculé par régression linéaire (méthode des moindres carrés) soit en considérant tous les résultats expérimentaux, soit en excluant les points considérés comme appartenant à la phase de latence et à la phase finale. Le choix du mélange a été fait en comparant les valeurs du taux de réduction des sulfates obtenues pour les 17 réacteurs. La composition du mélange optimal est la suivante : fumier de volaille : 20 %, copeaux de bois : 3 %, compost de feuilles : 30 %, sable : 5%, sédiment de ruisseau : 37 %, pierre à chaux : 2 %

et urée : 3 %. Par la suite, l'influence des composants sur le taux de réduction des sulfates a été évaluée en générant des modèles prédictifs de deuxième ordre. Les deux modèles, qui ont des coefficients de détermination satisfaisants (0,86 et 0,90), ont identifié le fumier comme étant le composant critique pour le taux de réduction des sulfates. La proportion de fumier de volaille dans le mélange doit être élevée alors que le produit des deux autres sources de carbone testées ( les copeaux de bois et le compost de feuilles) doit être petit. Les résultats ont également montré que le type de support poreux a une influence minime sur le taux de réduction des sulfates.

Les modèles générés dans cette étude pourront être utilisés pour déterminer la composition du mélange le plus réactif lors de l'emploi de murs réactifs sulfato-réducteurs pour le traitement d'eaux souterraines contaminées par le drainage minier acide.

## ABSTRACT

Contaminated aquifer restoration involves different treatment techniques, the most attractive one being bioremediation. Considering the treatment of acid mine drainage contaminated groundwater, a passive in situ bio-treatment represents a promising alternative. The decontamination is a result of groundwater passing through a permeable reactive wall installed below the ground surface in the path of migrating impacted water. The aim of this study is the selection of the most reactive cell medium using a multiple factor design and the model of the sulfate reduction rate.

The first phase of the project consisted of statistical design generation. Thus, varying constraints and upper/lower limits were imposed for some mixture components, while the proportions for the others were maintained constant. Following previous research studies, each mixture consisted of: a carbon source (i.e. wood chips, leaf compost, poultry manure), a bacterial source (i.e. creek sediment), a porous support (i.e. silica sand or oxidized mine tailings), and a pH neutralizer (i.e. limestone). The originality of this study was urea – a chemical which contains a high content of nitrogen, that was added in order to obtain the optimum C: N: P ratio which would support high bacterial activity. After all the constraints on mixture proportion were processed using STATISTICA software, the mixture design generated 17 points to be tested. Consequently, reactivity of the 17 mixtures was assessed in batch reactors (in duplicates) using a synthetic mine drainage. Results indicate that within 41 days, mine drainage

initial sulfate concentrations decreased from 2000 – 3200 mg/l to final concentrations of < 90 mg/l, while the metal removal efficiencies ranged between 93 – 99 % for Cu, 51 – 84 % for Ni, and 73 – 93 % for Zn.

The second phase of the project relates to statistical analysis of the results, intended to choose the most reactive mixture in terms of sulfate reduction and to establish a sulfate reduction rate mathematical model depending on mixture composition. Thus, sulfate-reduction rates were calculated for each mixture using least-squares regression analysis for the entire period of study or disregarding early-time data, which may have been affected by the acclimatization periods, and late-time date which may have been sulfate limited. The most reactive mixture was chosen by comparing all 17 values for both rates, its composition being: 20 % poultry manure, 3 % woodchips, 20 % leaf compost, 5 % silica sand, 37 % creek sediment, 2 % limestone and 3 % urea. Moreover, the influence of each mixture component on sulfate reduction rate variation was assessed since second-degree models were generated. Both sulfate reduction rate predictive models had very satisfactory multiple determination coefficients (either 0.86 or 0.90), and both had highly significant F-values of 62.38 (p-level = 0.00000) for original variable model and 62.30 (p-level = 0.00000) for the model using ratios of variable. Poultry manure, which is the most easily degraded carbon source, was identified as the critical mixture component. Its proportion should be high, while a smaller proportion should characterize the product of the more complex carbon sources (leaf compost and

wood chips). Results obtained indicate a minimal influence of either oxidized tailings or silica sand proportions on sulfate-reduction rate.

The sulfate-reduction rate predictive models generated in this study can be used to determine the composition of the most reactive mixture for further use in in situ porous sulfate reducing reactive walls.

**TABLE DES MATIÈRES**

DÉDICACE.....	IV
REMERCIEMENTS .....	V
RÉSUMÉ .....	VII
ABSTRACT.....	X
TABLE DES MATIÈRES.....	XIII
LISTE DES TABLEAUX.....	XVII
LISTE DES FIGURES .....	XVIII
LISTE DES ANNEXES.....	XIX
CHAPITRE 1 INTRODUCTION .....	1
1.1    Problématique .....	1
1.2    Approche envisagée .....	2
1.3    Hypothèse de recherche et objectifs .....	4
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE.....	6
2.1    Le drainage minier acide.....	7
2.1.1 Importance du phénomène .....	7
2.1.2 Mécanismes d'oxydation de la pyrite .....	7

2.1.2.1 Oxydation chimique.....	9
2.1.2.2. Oxydation biologique.....	10
2.1.3 Composition du DMA.....	13
<b>2.2 Le traitement du DMA .....</b>	<b>15</b>
2.2.1 Techniques conventionnelles de traitement.....	15
2.2.2 Biotraitemen <sup>t</sup> au moyen de bactéries sulfato-réductrices .....	17
2.2.2.1 Processus.....	18
2.2.2.2 Métabolisme et facteurs de croissance.....	20
2.2.3 Mur réactif .....	22
<b>2.3 Le mélange réactif.....</b>	<b>24</b>
2.3.1 Caractéristiques.....	25
2.3.2 Composition.....	26
2.3.2.1 Source de carbone .....	26
2.3.2.2 Support poreux.....	28
2.3.2.3 Source de bactéries .....	29
2.3.2.4 Neutraliseur de pH .....	30
2.3.2.5 Nutriments.....	31
<b>2.4 Importance du design et de l'analyse statistique pour la sélection du mélange.</b>	<b>33</b>
2.4.1 Contraintes expérimentales.....	33
2.4.2 Modélisation .....	34
<b>2.5 Ajustement de la conductivité hydraulique du mélange .....</b>	<b>36</b>
2.5.1 Propriétés physiques du mélange.....	37
2.5.1.1 Conductivité hydraulique.....	37
2.5.1.2 Temps de résidence et zone de capture.....	38
2.5.2 Propriétés hydrogéologiques de l'aquifère .....	38
2.5.2.1 Profondeur de la nappe phréatique .....	38
2.5.2.2 Vitesse d'écoulement des eaux souterraines.....	39

2.5.3 Critères de conception.....	40
2.5.4. Augmentation de la perméabilité du mélange .....	42
<b>CHAPITRE 3 DESIGN STATISTIQUE POUR LA SÉLECTION DU MÉLANGE RÉACTIF UTILISÉ DANS LE TRAITEMENT DU DRAINAGE MINIER ACIDE AU MOYEN DE MURS SULFATO-RÉDUCTEURS .....</b>	<b>43</b>
3.1 Titre du manuscrit.....	44
3.2 Auteure et co-auteurs .....	44
3.3 « Abstract ».....	44
3.4 « Introduction ».....	46
3.5 « Methods ».....	49
3.5.1 « Experimental set-up » .....	49
3.5.2 « Experimental design ».....	51
3.5.3 « Sampling and analysis ».....	53
3.6 « Results and discussion » .....	54
3.6.1 « Sulfate reduction rates ».....	54
3.6.2 « Heavy metal removal and change in pH » .....	58
3.6.3 « Statistical analysis » .....	59
3.6.3.1 « Mixture comparison » .....	59
3.6.3.2 « Modeling of sulfate-reduction rate ».....	61
3.7 « Acknowledgements » .....	68
3.8 « Literature cited.....	69
<b>CHAPITRE 4 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS.....</b>	<b>71</b>

<b>4.1 Conclusions.....</b>	<b>71</b>
<b>4.2 Recommandations.....</b>	<b>73</b>
<b>RÉFÉRENCES.....</b>	<b>76</b>

**LISTE DES TABLEAUX**

<b>Tableau 2.1 : Composition typique du DMA, et les limites acceptées pour les effluents (Gazea et al., 1996) .....</b>	<b>14</b>
<b>Tableau 2.2 : Concentrations en sulfate du DMA.....</b>	<b>15</b>
<b>Tableau 2.3 : Réactions métaboliques des BSR avec différentes sources de carbone.....</b>	<b>19</b>
<b>Tableau 2.4 : Contenu en carbone et azote de différents composants (Hang, 1995) .....</b>	<b>32</b>
<b>Tableau 2.5 : Dimensions des biobarrières perméables (EPA, 1999).....</b>	<b>39</b>
<b>Table 3.1 : Composition of synthetic acid mine drainage .....</b>	<b>50</b>
<b>Table 3.2 : Composition of reactive mixtures (<math>R_1 - R_{17}</math>) used in batch experiments (wt %).....</b>	<b>53</b>
<b>Table 3.3 : Calculated sulfate-reduction rates (mg/l/d) for the 17 batch reactors and their duplicates.....</b>	<b>56</b>
<b>Table 3.4 : Analysis of variance for original variables model.....</b>	<b>63</b>

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 2.1 : Mécanisme d'oxydation de la pyrite.....</b>	<b>11</b>
<b>(Snoeyink et al., 1980).....</b>	<b>11</b>
<b>Figure 2.2 : Différents emplacements de la biobarrière réactive .....</b>	<b>23</b>
<b>(U.S Departement of Energy, 2000).....</b>	<b>23</b>
<b>Figure 2.3 : Distribution des BSR avec la profondeur du sédiment (Parkes et al., 1993). .....</b>	<b>30</b>
<b>Figure 2.4 : Résultats du modèle FLONET (Benner et al., 1997).....</b>	<b>41</b>
<b>Figure 3.1 : Sulfate concentration versus time for batch reactive mixtures.....</b>	<b>55</b>
<b>Figure 3.2 : Metal concentrations versus time. ....</b>	<b>58</b>
<b>Figure 3.3 : Mean values of sulfate-reduction rates (mg/Td). .....</b>	<b>60</b>
<b>Figure 3.4 : Predicted versus observed values for T<sub>0-41</sub> models.....</b>	<b>67</b>

**LISTE DES ANNEXES**

<b>Annexe I</b>	<b>Protocole expérimental.....</b>	<b>85</b>
<b>Annexe II</b>	<b>Résultats supplémentaires de l'analyse statistique .....</b>	<b>96</b>

## CHAPITRE 1

### INTRODUCTION

#### 1.1 Problématique

Malgré les retombées positives de l'industrie minière sur l'économie, cette industrie peut avoir des effets très significatifs sur l'environnement comme: la modification de la qualité du milieu aquatique, l'altération des sols, la modification de la faune et de la flore, les nuisances pour les humains et l'altération esthétique des milieux (Bussière *et al.*, 1997). L'industrie minière, qui tient une place importante dans l'économie québécoise, est considérée comme celle qui produit la plus grande quantité de déchets au Canada (Association minière du Québec, 1996). Le problème environnemental le plus préoccupant de cette industrie, partout dans le monde, est la génération du drainage minier acide (DMA). L'impact du DMA est important tant par ses caractéristiques physico-chimiques (pH inférieur à 3 et concentration élevée des sulfates et des métaux) que par les grandes quantités qui sont générées suite à l'exploitation minière. Ce problème est d'autant plus sérieux qu'un site d'exploitation minière peut générer des effluents acides pendant plusieurs années après sa fermeture (Zagury *et al.*, 1997).

L'exposition à l'air et à l'eau de pluie des minéraux sulfureux contenus dans les résidus d'extraction miniers présents sur les aires d'entreposage, a comme résultat une série

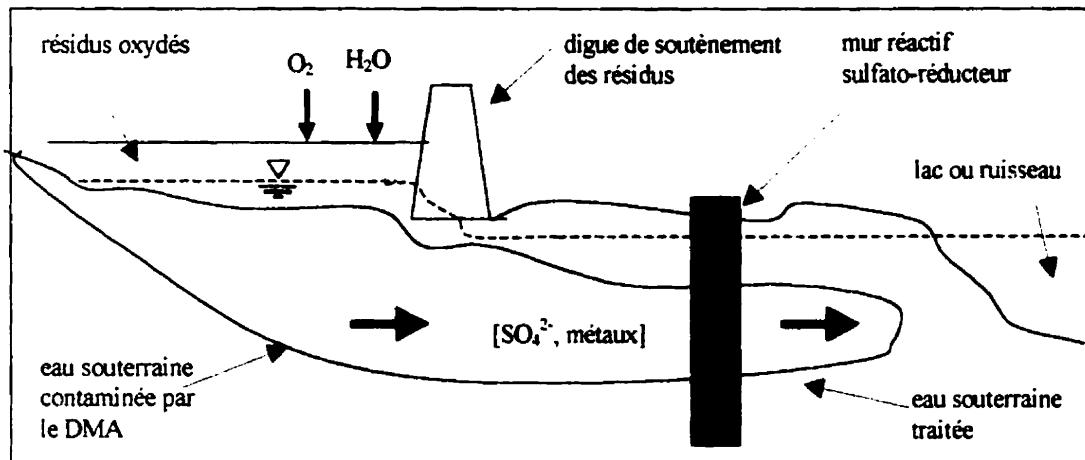
d'oxydations chimiques et biologiques qui vont entraîner la formation d'un effluent extrêmement acide.

À ce jour, plusieurs technologies permettant le traitement des eaux souterraines contaminées par le DMA ont été développées. Toutefois, aucune ne semble apporter au problème une solution à la fois efficace, de longue durée, et économiquement viable. Par ailleurs, les techniques conventionnelles de pompage et traitement des eaux souterraines contaminées, entraînent des coûts considérables reliés à la main-d'œuvre ainsi qu'à l'énergie requise.

## 1.2 Approche envisagée

Dans le but d'améliorer le traitement des eaux souterraines contaminées par le drainage minier acide, ce projet propose d'approfondir une nouvelle approche, peu étudiée jusqu'à ce jour, consistant en une biobarrière *in situ*. L'originalité du traitement des eaux souterraines par une biobarrière, ou un mur réactif sulfato-réducteur (MRSR), réside dans le fait que le panache d'eau souterraine contaminée qui traverse le mur réactif perméable est décontaminé grâce à l'activité bactérienne (Figure 1.1). Ce traitement passif *in situ* est très approprié pour ce type de contamination continue qui peut s'étaler pendant plusieurs dizaines (voire centaines) d'années. Afin de traiter les sulfates et les métaux qui sont les principaux contaminants du DMA, la biobarrière doit soutenir la croissance de bactéries sulfato-réductrices (BSR). Suite à la production des

sulfures qui est directement corrélée au métabolisme bactérien, les métaux précipiteront sous forme de sulfures métalliques.



**Figure 1.1 : Traitement des eaux souterraines au moyen d'un mur perméable sulfato-réducteur (Adapté de Waybrant et al., (1998)).**

L'intérêt du concept de la biobarrière *in situ* vient du fait que le procédé :

- Assure la décontamination du panache qui traverse la zone de traitement et donc la restauration complète de l'aquifère;
- Entraîne une diminution des coûts opérationnels par rapport aux autres types de traitement;
- Ne requiert aucune supervision une fois le traitement amorcé et résulte donc en une réduction significative des coûts associés à la main d'œuvre.

- Implique un investissement réduit pour la réalisation du mélange réactif puisque les composants considérés sont très économiques.

Toutefois, le défi consiste à trouver un mélange optimal, suffisamment réactif pour éliminer les contaminants et suffisamment stable pour que la biobarrière reste efficace pendant plusieurs années.

Les recherches effectuées jusqu'à ce jour sur le choix du mélange réactif utilisé pour le traitement des eaux contaminées par le drainage minier acide (Waybrant *et al.*, 1995a; Benner *et al.*, 1997; Waybrant *et al.*, 1998; Prasad *et al.*, 1999; Chang *et al.*, 2000) étaient plutôt qualitatives. Malgré les travaux effectués, une sélection méthodique et rigoureuse du mélange réactif optimal reste toujours un aspect à étudier. Ainsi, la réalisation d'un plan expérimental statistique contenant des contraintes imposées pour les composants du mélange réactif, suivi d'une analyse statistique des résultats, sont des approches appropriées à considérer afin de relever le défi existant.

### 1.3 Hypothèse de recherche et objectifs

L'hypothèse de recherche sur laquelle se base le projet est la suivante :

L'utilisation d'un plan de mélange statistique avec contraintes va permettre de trouver la composition du mélange réactif optimal et d'évaluer quantitativement l'influence de chacun des composants sur le taux de sulfato-réduction.

Dans le but d'optimiser la technologie de traitement *in situ* des eaux souterraines contaminées par le DMA au moyen d'un mur réactif perméable sulfato-réducteur, ce projet a comme objectifs:

- Trouver la composition optimale du mélange utilisé afin que la biobarrière soit suffisamment réactive pour éliminer les sulfates et les métaux des eaux souterraines contaminées par le drainage minier acide.
- Développer un modèle prédictif du taux de réduction des sulfates en fonction de la composition du mélange

## **CHAPITRE 2**

### **REVUE DE LITTÉRATURE**

Le chapitre 2 a pour but de mettre en évidence les éléments clefs permettant de bien situer le sujet de la recherche effectuée par rapport aux travaux publiés jusqu'à ce jour. Ainsi, ce deuxième chapitre regroupe les concepts théoriques pertinents pour délimiter le cadre de la recherche et leur domaine d'application, afin de fournir les informations nécessaires à la compréhension du sujet et à son évolution. Une première section décrit les processus de génération du drainage minier acide, tandis qu'une deuxième section décrit brièvement les techniques conventionnelles de traitement ainsi que le biotraitements in-situ préconisé pour ce type de contamination affectant les eaux souterraines. Ensuite, les caractéristiques du mélange réactif utilisé pour la réalisation d'une barrière biologique et ses principaux composants sont présentés. Compte tenu du côté statistique du projet, quelques précisions concernant la réalisation du design expérimental et la génération d'un modèle mathématique de prédiction sont également énoncées. Une dernière section de ce premier chapitre est réservée à l'ajustement de la conductivité hydraulique du mélange pour qu'il soit compatible à l'aquifère récepteur où s'implantera le mur réactif.

## 2.1 Le drainage minier acide

### 2.1.1 Importance du phénomène

Le drainage minier acide (DMA), qui est un des premiers problèmes reconnus de pollution sévère des eaux, fait l'objet d'activités de recherches depuis plusieurs décennies. Le DMA cause des problèmes de pollution pour les mines de charbon actives ou fermées ainsi que pour les autres industries minières partout dans le monde. Au Canada, une très grande quantité d'eau souterraine ou d'eau de surface est contaminée autour des sites miniers, souvent à cause de mines ayant cessé leurs activités plusieurs années auparavant. Par ailleurs, l'Ontario et le Québec sont des provinces ayant plus de 2000 sites miniers abandonnés, la plupart générant encore du drainage acide (Wang *et al.*, 1996). En ce qui concerne la restauration des sites miniers au Québec, un montant de 2 millions \$CAN a été investi pour la période 1999-2000 (Gouvernement du Québec., 2000). Les statistiques citées par Soliman *et al.*, (1998) montrent que les coûts annuels alloués aux États Unis en 1991 pour le contrôle du DMA était de 365 millions \$US, tandis que les coûts alloués pour le traitement du DMA étaient compris entre 13 et 54 millions \$US.

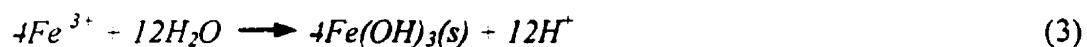
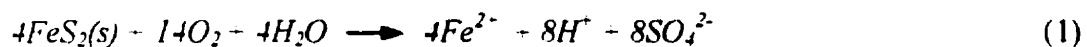
### 2.1.2 Mécanismes d'oxydation de la pyrite

L'impact environnemental du DMA sur les eaux de surface est la formation du précipité d'oxyde ferrique « Yellow Boy ». La présence de ce précipité avait déjà été signalée pendant l'ère Romaine (Rose *et al.*, 1998).

De façon plus spécifique, la génération du drainage minier acide résulte de l'oxydation chimique et biologique et de l'hydrolyse des minerais sulfureux, principalement la pyrite ( $\text{FeS}_{2(s)}$ ) ou la pyrhotite ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ) (Gray, 1996; Waybrant *et al.*, 1998; Prasad *et al.*, 1999). Par conséquent, la concentration des contaminants dans le drainage acide est directement corrélée à la quantité de pyrite qui se trouve sur le site minier. De plus, le processus de vieillissement physique de la pyrite est essentiel pour réduire la dimension des grains du mineraï. Au début des activités minières, ce processus est accéléré par le concassage du mineraï et sa déposition dans des piles de résidus. Le processus d'oxydation des minerais sulfureux contenus dans les résidus d'extraction miniers ou dans les stériles, se déroule rapidement lorsque les résidus miniers sont mis en contact avec l'eau de pluie et l'air. La profondeur à laquelle l'oxygène doit diffuser augmente au fur et à mesure que la surface des minerais sulfureux est oxydée, par conséquent, le taux d'oxydation des sulfures diminue avec la profondeur. Ainsi, la concentration des produits de réaction est maximale durant les premières étapes de l'oxydation des résidus. Des modèles mathématiques ont indiqué que le taux de génération des produits d'oxydation des sulfures est accéléré pendant les premiers 10 à 25 ans après l'entreposage des résidus. Pour la plupart des anciens sites miniers, la période d'oxydation de la surface «peak-oxidation» (Blowes *et al.*, 1995) est dépassée. Ainsi, les programmes de restauration proposés pour ces sites miniers devront plus être orientés vers le traitement des eaux de surface ou souterraines contaminées, que vers des mesures de recouvrement des résidus.

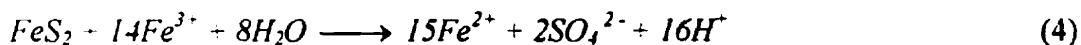
### 2.1.2.1 Oxydation chimique

Le processus qui demeure à la base de la génération du DMA est l'oxydation chimique des résidus lorsque ceux-ci sont exposés à l'oxygène et à l'air. La pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) étant le minerai sulfureux le plus abondant, le mécanisme de production d'acide est fréquemment présenté à partir des équations chimiques impliquant celle-ci. La façon simplifiée de représenter ce phénomène sont les quatre équations suivantes (Snoeyink et Jenkins, 1980), bien qu'il s'agisse d'un processus complexe qui n'est pas encore entièrement compris :

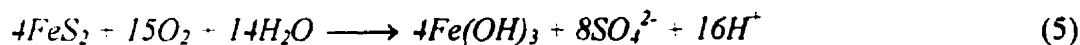


La réaction (1) représente l'oxydation, relativement lente, de la pyrite en présence de l'oxygène. Le milieu s'acidifie alors graduellement, favorisant les réactions (2) et (3). Ainsi, le fer ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) s'oxyde en fer ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$ ), et celui-ci précipite sous forme d'hydroxyde ferrique ( $\text{FeOH}_{3(s)}$ ); d'autres ions  $\text{H}^+$  sont dégagés, ce qui acidifie davantage le milieu. Lorsque le pH du système baisse en-deçà de 3 environ, une autre réaction importante pour la génération du DMA intervient (Kim, 2000). Cette réaction,

soit l'oxydation de la pyrite par le fer ferrique est beaucoup plus rapide que celle d'oxydation du fer ferreux. L'équation est la suivante :



Le résultat net des équations 1 à 3 est la réaction globale suivante(Zagury *et al.*, 1997) :



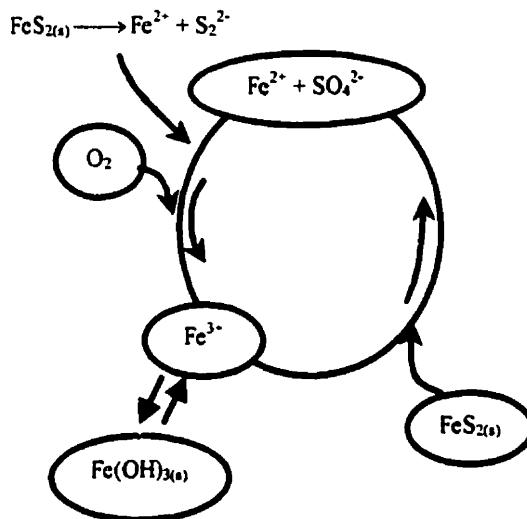
Cette équation indique que l'oxydation des 4 moles de pyrite génère 4 moles de  $Fe(OH)_{3(s)}$ , ce qui détermine la coloration jaune-brunâtre des eaux. Toutefois, cette oxydation entraîne la génération de 8 moles de sulfates. Les 16 moles d'acidité produite lors de ce processus vont ensuite réagir avec les minérais calcaireux présents dans le sol, expliquant ainsi la dureté élevée et le contenu élevé en solides dissous des eaux.

### 2.1.2.2 Oxydation biologique

Le taux d'oxydation chimique de la pyrite, et par conséquent, le taux de génération abiotique du DMA est faible. La vitesse de réaction augmente lorsque le processus est catalysé par l'activité bactérienne. *Thiobacillus ferrooxidans* transforme le fer ferreux utilisé comme donneur d'électrons en fer ferrique (Snoeyink et Jenkins, 1980; Lyew *et al.*, 1994). Cependant, il faut noter que l'activité de *T. ferrooxidans* commence dès que

le milieu est acidifié à un pH inférieur à 4,5 – 5,0 (Zagury *et al.*, 1994). Ceci est possible par l'accumulation de l'acide généré par les réactions d'oxydation chimique.

La totalité des équations décrivant la génération du DMA peut être schématisée par la figure suivante :



**Figure 2.1 : Mécanisme d'oxydation de la pyrite**

(Snoeyink *et al.*, 1980).

L'étape limitante de cette oxydation cyclique de la pyrite peut être la lenteur de la vitesse d'oxydation du fer ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) à des valeurs inférieures de pH. La première étape du processus peut être biotique ou encore peut être réalisée en présence d'air, la quantité d'acidité produite suite à l'oxydation des sulfures en sulfates étant la même

pour les deux cas (Kleimann *et al.*, 1981). Par la suite, le Fe<sup>2+</sup> précédemment obtenu, s'oxyde en Fe<sup>3+</sup>, la réaction étant catalysée par *T ferrooxidans* (Stumm et Morgan, 1970). À des valeurs de pH inférieures à 3, la solubilité du fer augmente, alors que le taux de précipitation du Fe(OH)<sub>3</sub> diminue, favorisant l'augmentation de l'activité du Fe<sup>3+</sup> (Kleimann *et al.*, 1981). L'étape suivante dans le processus est la réduction du fer ferrique obtenu, par FeS<sub>2</sub> (équation 4), redémarrant ainsi le cycle (Figure 2.1).

L'importance remarquable de la catalyse microbienne a été démontrée en comparant le taux d'oxydation du Fe<sup>2+</sup> entre un drainage minier acide naturel et un drainage minier acide stérilisé. Ainsi, le taux d'oxydation pour le drainage minier non-sterilisé est d'environ 10<sup>6</sup> fois plus grand que pour le drainage acide stérilisé (Snoeyink et Jenkins, 1980).

Par ailleurs, lorsque le cycle d'oxydation est commencé, c'est à dire une fois qu'une petite quantité de FeS<sub>2(s)</sub> a été préalablement oxydée, l'oxygène n'est ensuite nécessaire que pour l'oxydation du Fe<sup>2+</sup> en Fe<sup>3+</sup>. Cependant, les microorganismes qui catalysent cette équation d'oxydation sont microaérophiles. Le cycle recommence par l'oxydation d'une autre quantité de pyrite (FeS<sub>2(s)</sub>), oxydation chimique réalisée cette fois-ci par le fer ferrique précédemment obtenu (équation 4).

Un autre facteur qui influence la cinétique des réactions et, par conséquent, le taux de production d'acide est la température. Ainsi, à 4°C, les activités biologiques et les

activités chimiques qui concourent à la génération du DMA sont pratiquement du même ordre de grandeur, alors qu'à 30°C, l'activité biologique devient supérieure à l'activité chimique de plus d'un ordre de grandeur (SRK, 1987).

Toutes les remarques précédentes ont un impact significatif sur le choix des méthodes de contrôle et de traitement du DMA. Ainsi, les deux aspects suivants retiennent l'attention en ce qui concerne la génération du drainage minier acide : 1) l'oxygène est nécessaire seulement pour l'oxydation initiale de la pyrite, 2) des microorganismes microaérophiles catalysent l'oxydation du fer ferreux en fer ferrique.

### **2.1.3 Composition du DMA**

Le drainage acide représente un problème environnemental persistant pour la plupart des sites miniers. En plus de polluer les eaux de surface, le drainage minier acide peut contaminer l'aquifère adjacent, étant ainsi une source potentielle de contamination pour les lacs ou les ruisseaux situés à proximité, dans la direction d'écoulement des eaux souterraines. Le Tableau 2.1 décrit la composition typique d'effluents provenant de mines aux activités mixtes (Cu-Pb-Zn), et d'effluents de mines de charbon, ainsi que les normes imposées pour les effluents des mines en opération (conformément à la Directive N°019 - (Gouvernement du Québec, 1988)).

**Tableau 2.1 : Composition typique du DMA, et les limites acceptées pour les effluents (Gazea *et al.*, 1996)**

Composition mg/l	Mines de charbon	Mines mixtes Cu-Pb-Zn	Limites pour les effluents
pH	2,6 – 6,3	2,0 – 7,9	6,5 – 8,5
Fe	1 – 473	8,5 – 3200	0,05
Zn		0,04 – 1600	0,03
Al	1 – 58		0,005
Mn	1 – 130		0,01
Cu		0,005 – 76	0,002 – 0,004
Pb		0,02 - 90	0,001 – 0,007

\*Adapté de la « Directive N°019 » Gouvernement du Québec, Ministère de l'environnement

En plus d'être caractérisé par des concentrations élevées en métaux et en acidité, le drainage minier acide a aussi des concentrations élevées en sulfates. Les valeurs des concentrations en  $\text{SO}_4^{2-}$  diffèrent d'un site minier à l'autre, tel que montré au Tableau 2.2.

**Tableau 2.2 : Concentrations en sulfates du DMA**

Site minier	Concentration (mg/l)	Référence
Nickel Rim, Sudbury, Ontario	2400-3800	EPA, 1999
Avoca, Wicklow, Ireland		
• DMA lixiviat	2015	
• Eaux de surface	5290	Gray, 1996
• DMA brut	10579	
Mattabi, Ignace, Ontario	3900	Lyed et Sheppard, 1999
Iron Mountain, California	14000-760000	Nordstrom et al., 2000

## 2.2 Le traitement du DMA

### 2.2.1 Techniques conventionnelles de traitement

Plusieurs méthodes de traitement ont été mises sur pied afin de traiter les eaux contaminées par le drainage acide, dépendamment du volume d'effluent ainsi que du type et de la concentration des contaminants présents. Un traitement efficace a comme résultat la génération d'effluents ayant un pH neutre et des valeurs de concentrations en sulfates et en métaux lourds inférieures aux limites environnementales imposées. Toutefois, afin que la méthode de traitement choisie soit intéressante, le processus doit être efficace, économique, facile à installer et à entretenir, et les quantités de produits secondaires obtenues doivent être minimales.

La méthode usuelle de traitement des eaux contaminées par le DMA consiste en l'ajout de différents produits chimiques alcalins, soit : la chaux hydratée, l'hydroxyde de sodium, le carbonate de sodium ou l'ammoniac. Chaque produit chimique a des avantages et des inconvénients. Ainsi, l'ajout de chaux ( $\text{Ca(OH)}_2$  et  $\text{CaO}$ ) a pour effet d'augmenter le pH des eaux contaminées par le DMA, et de précipiter les métaux sous forme d'hydroxydes (Lyew *et al.*, 1997; Elliott *et al.*, 1998). Cependant, le sulfate présent complexe le calcium et produit du gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) qui va ensuite précipiter. Le traitement des eaux contaminées par le DMA par l'ajout des produits chimiques est dispendieux, et produit une grande quantité de boues fortement contaminées par les métaux lourds. Également, pour une contamination continue telle que le DMA, cette méthode de traitement ne constitue pas une solution économique à long terme.

Il existe d'autres méthodes de traitement qui peuvent être utilisées pour cette contamination mixte, soit l'osmose inverse, l'électrodialyse et la récupération électrolytique (Prasad *et al.*, 1999). Ces méthodes sont capables de réduire les risques posés par le DMA, mais elles sont très coûteuses.

Étant donné la présence de métaux lourds dans le drainage minier acide, une des techniques applicables afin d'enlever ce type de contaminant est la précipitation. Généralement, la précipitation des métaux en sulfures offre des avantages par rapport à la méthode conventionnelle qui consiste à précipiter les métaux en hydroxydes. Ainsi,

les principaux avantages sont : un degré élevé d'enlèvement des métaux (Cu, Cd, Zn, Pb, As, Hg, Ni, et Fe) à des pH inférieurs (3 - 6), et une amélioration des caractéristiques de la boue, incluant une meilleure stabilité chimique, et une diminution des quantités générées. Par contre, les coûts élevés des sulfures découragent leur utilisation dans le traitement du drainage acide.

### **2.2.2 Biotraitemen<sup>t</sup>t au moyen de bactéries sulfato-réductrices**

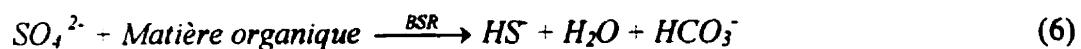
Plusieurs chercheurs (Dvorak *et al.*, 1992; Christensen *et al.*, 1996) ont proposé l'utilisation des bactéries sulfato-réductrices (BSR) afin d'obtenir de façon plus économique des sulfures qui seront utilisés comme réactifs, à cause de leur capacité de convertir les sulfates contenus dans le DMA en sulfures dissous.

Le biotraitemen<sup>t</sup>t des eaux de surface contaminées par le drainage acide au moyen des BSR peut se faire de manière passive ou de manière active. Les marécages sont un exemple de système passif de biotraitemen<sup>t</sup>t du DMA. Pour leur construction, le substrat (ex. compost de champignons, fumier de cheval, tourbe, copeaux de bois) est placé dans une couche non-compactée d'une épaisseur de 30-45 cm (Gazea *et al.*, 1996). Par la suite, les eaux contaminées sont acheminées à travers ce substrat. Cependant, pour traiter de façon active des eaux contaminées par le DMA, de nombreux travaux ont été réalisés au moyen des bioréacteurs (Chang *et al.*, 2000; Drury, 1999; Kim, 2000; Lyew *et al.*, 1994; Prasad *et al.*, 1999; Rose *et al.*, 1998).

En ce qui concerne les eaux souterraines contaminées, le traitement biologique au moyen des BSR peut se faire ex situ ou in situ. Les méthodes de traitement ex situ comportent une première étape de pompage des eaux souterraines contaminées, suivie d'une étape de traitement réalisée principalement par des méthodes actives, soit de traitement en réacteurs. Le biotraitemen passif in situ consiste en l'implantation d'un mur réactif sulfato-réducteur (MRSR) perpendiculaire au cours des eaux souterraines contaminées. Ce travail traite plus particulièrement du MRSR comme méthode passive de traitement.

#### 2.2.2.1 Processus

Les bactéries sulfato-réductrices sont des bactéries anaérobies qui obtiennent l'énergie nécessaire pour leur croissance par l'oxydation d'un substrat organique (Hao *et al.*, 1996). Ces bactéries utilisent le sulfate présent dans le DMA comme accepteur final d'électrons, et une source de carbone (ex. matière organique) comme donneur d'électrons, le processus étant résumé par la réaction suivante :



Les besoins en carbone des BSR sont satisfaits par des acides organiques (ex. lactate, formate et malate), des acides volatils (ex. acétate) et des alcools (ex. éthanol, propanol,

méthanol et butanol) (Hao *et al.*, 1996). De plus, le sulfate et la matière organique sont utilisés par les BSR dans un rapport de 2 : 1, dépendamment de la nature des matières organiques (EPA, 1985). Le tableau suivant présente quelques exemples de réactions métaboliques des BSR selon la source de carbone.

**Tableau 2.3 : Réactions métaboliques des BSR avec différentes sources de carbone (Hao *et al.*, 1996)**

Source de carbone	Réaction
LA <sup>-</sup> : CH <sub>3</sub> CHOHCOO <sup>-</sup> (Lactate)	3LA <sup>-</sup> → 2PA <sup>-</sup> + HA <sup>-</sup> + HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sup>+</sup> 2LA <sup>-</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + H <sup>+</sup> → 2HA <sup>-</sup> + 2CO <sub>2</sub> + HS <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O
HA <sup>-</sup> : CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> (Acetate)	HA <sup>-</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> → 2HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + HS <sup>-</sup> HA <sup>-</sup> + 4S + 3H <sub>2</sub> O → 4H <sup>+</sup> + HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 4HS <sup>-</sup> + CO <sub>2</sub>
PA <sup>-</sup> : CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup> (Propionate)	4PA <sup>-</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> → 4HA <sup>-</sup> + 4HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 3HS <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>

Suite aux réactions de réduction des sulfates précédemment présentées, le pH du milieu augmente et des sulfures sont produits. De façon plus générale, une mole de sulfure est générée par mole de sulfate réduite (Drury, 1999). Les sulfures vont ensuite précipiter les métaux, la réaction étant la suivante :



où Me<sup>2+</sup> symbolise un métal divalent comme Cd, Fe, Ni, Cu, Co, et Zn (Waybrant *et al.*, 1998).

Les sulfures métalliques formés sont insolubles, et, de ce fait, facilement séparés de la solution.

Le traitement des eaux contaminées par le drainage minier acide, par l'utilisation de l'activité des bactéries sulfato-réductrices, a déjà fait ses preuves. La présence d'une source de carbone, d'une source de nutriments, ainsi que de conditions réductrices sont nécessaires afin de soutenir la croissance bactérienne.

#### 2.2.2.2 Métabolisme et facteurs de croissance

Bien que les bactéries sulfato-réductrices aient des morphologies différentes, elles peuvent être considérées comme un groupe physiologique uni (Hao *et al.*, 1996). Les BSR demandent un environnement anaérobie où un substrat organique et une source de sulfate sont présents. Ces bactéries sont répandues dans les environnements aquatiques et terrestres rendus anaérobies suite aux processus de décomposition microbiologiques.

Les principales caractéristiques des bactéries sulfato-réductrices actuellement classifiées sont présentées en détails par différents auteurs dont Postgate (1984) et Widdel (1988). Toutes les BSR sont Gram-négatives à l'exception du genre *Desulfonema*. Le genre le mieux étudié est *Desulfovibrio* qui peut utiliser les sulfates, les sulfures, le soufre élémentaire ou le thiosulfate comme accepteur d'électrons (Widdel, 1988); *Desulfotomaculum* utilise seulement le soufre élémentaire comme accepteur d'électrons

(Prescott *et al.*, 1995). Ces bactéries sont d'une grande importance pour le cycle élémentaire du soufre. La majorité des BSR ne peuvent utiliser les sulfures comme accepteur d'électrons et utilisent donc les sulfates. *Desulfovibrio* et d'autres bactéries réductrices de sulfates prospèrent dans des habitats tels que les boues, les sédiments de cours d'eau et de lacs pollués, dans des lagunes et des digesteurs d'eaux d'égoûts, ainsi que dans les sols imbibés d'eau (Prescott *et al.*, 1995).

L'énergie nécessaire pour leur croissance est générée par l'oxydation des molécules organiques et par la réduction des sulfates. Wake *et al.* (1977) ont estimé que l'énergie nécessaire pour supporter la croissance de *Desulfovibrio* ou *Desulfotomaculum* était de 35 kJ pour chaque deux électrons transférés.

Les taux de sulfato-réduction sont fortement dépendants de la température. Ainsi, la température optimale pour les cultures pures de BSR s'étale entre 28 et 32°C, et présentement, aucune espèce de réducteurs de sulfates n'est capable de croître en présence de températures extrêmes, c'est à dire en dessous de -5°C ou au dessus de 100°C (Hao *et al.*, 1996). La majorité des espèces de BSR meurt rapidement à des températures supérieures à 45°C. Toutefois, la température optimale pour la réduction des sulfates dans les sédiments est de 30°C (Postgate, 1984). Okabe *et al.* (1992) ont rapporté que le taux maximal de croissance ( $\mu_{\max}$ ) pour *Desulfovibrio* est relativement constant, soit entre 0,38 et 0,55 /h pour des valeurs de températures comprises entre 25 et 43°C, alors que les valeurs diminuent dramatiquement en dehors de ces limites.

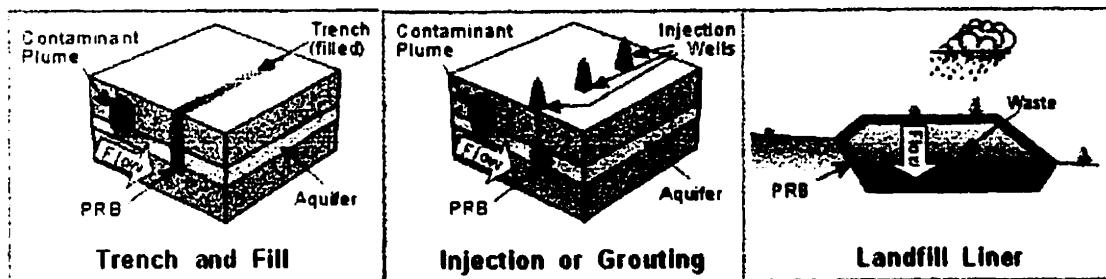
Les BSR préfèrent un pH autour de 7 et sont généralement inhibées à des valeurs inférieures à 5,5 ou supérieures à 9 (EPA, 1985). Le pH optimal pour l'activité bactérienne est compris entre 7,5 et 8,0 (Hao *et al.*, 1996). Cependant, la réduction des sulfates a été rapportée dans des eaux de mines ayant des valeurs de pH comprises entre 3 et 4 (Hao *et al.*, 1996). Afin d'expliquer ces résultats, qui ont été obtenus dans des environnements acides, l'hypothèse de la présence des BSR dans des micro-niches, où les conditions du pH sont plus favorables, a été émise.

Un autre facteur qui affecte la croissance des BSR est la présence des sulfures ( $H_2S$ ,  $HS^-$ , et  $S^{2-}$ ), qui sont d'ailleurs un produit de leur métabolisme. Les résultats obtenus par McCartney et Oleszkiewicz (1991) montrent l'inhibition de la réduction des sulfates à des valeurs de 230 mg/l  $H_2S$ , à un pH de 7. En même temps, une concentration de 100 mg/l  $H_2S$  inhibait la croissance des BSR dans des expériences en cuvée, alors qu'aucune croissance n'était signalée à des valeurs supérieures à 500 mg/l  $H_2S$ . Reis *et al.* (1992) ont trouvé que la concentration en  $H_2S$  qui inhibe complètement la croissance du genre *Desulfovibrio* est de 547 mg/l.

### 2.2.3 Mur réactif

Depuis une dizaine d'années, le développement du concept de la barrière biologique *in situ* a pris de l'envergure car c'est une solution de traitement à la fois efficace et

économique. L'approche de traitement des eaux souterraines via une biobarrière constitue l'objet de recherche de plusieurs équipes, qui présentent cette technique de traitement par différentes appellations, dont : barrière perméable (*permeable barrier*), et mur réactif biologique (*biological reactive wall*). Généralement, une barrière perméable consiste en un matériel solide immobile installé dans l'aquifère afin de dégrader ou d'extraire, voire précipiter, les contaminants présents dans les eaux souterraines. Parmi les différentes méthodes d'emplacement du matériel solide dans la barrière, les choix suivants (Figure 2.2) ont été retenus (traduction libre française) : tranchée remplie (« *trench and fill* », ou « *cut and fill* »), injection (« *injection* » ou « *grouting* ») et doublure d'épandage (« *landfill liner* »).



**Figure 2.2 : Différents emplacements de la biobarrière réactive**

(U.S Department of Energy, 2000).

Dans le présent projet, la partie biologique du traitement étant réalisée par les bactéries sulfato-réductrices, une dénomination plus appropriée de la barrière, soit mur réactif

sulfato-réducteur (MRSR), sera utilisée pour se référer à la technique du traitement retenue.

Dans le cadre de ce projet, l'approche envisagée pour le traitement *in situ* des eaux souterraines contaminées par le drainage minier acide est l'installation d'un mur réactif sulfato-réducteur perpendiculairement au cours d'eau souterraine contaminée, afin d'intercepter le panache. Le concept du mur réactif consiste en un matériel solide implanté dans une tranchée réalisée par l'excavation du sol, les dimensions physiques du mur étant établies en fonction des dimensions du panache, et de la vitesse d'écoulement des eaux souterraines. Afin de fournir la source de carbone et le support poreux nécessaires à la croissance bactérienne, le matériel solide utilisé sera un mélange de différents composants choisis principalement à partir des données existantes dans la littérature.

### **2.3 Le mélange réactif**

L'efficacité du traitement *in situ* envisagé dépend directement de la composition qualitative et quantitative du mélange installé dans l'aquifère affecté. Malgré les recherches effectuées sur le sujet (qui seront exposées par la suite), la composition du mélange utilisé, ainsi que les proportions de chacun des composants présents, demeurent la question principale à élucider pour s'assurer de l'efficacité du traitement.

### 2.3.1 Caractéristiques

Le choix et les proportions des composants nécessaires pour la réalisation du mélange réactif sont déterminés selon les fonctions que le matériel installé dans l'aquifère doit accomplir. Les plus importantes caractéristiques du mélange sont les suivantes :

- **La réactivité** : un milieu offrant des taux de réduction des sulfates élevés (entraînant ainsi une précipitation importante des métaux) est recherché.
- **La stabilité** : c'est à dire la durée de vie pendant laquelle le milieu maintient sa réactivité. Aucun essai effectué jusqu'à date, soit à l'échelle de laboratoire soit à l'échelle terrain, n'a opéré assez longtemps pour conférer des résultats certains sur la longévité du traitement. Cependant, la compréhension des mécanismes de réactions peut fournir des indications directes pour le comportement futur du milieu.
- **La disponibilité et le coût** : le milieu le moins cher est préféré, spécialement quand les différences de performance sont minimes.
- **Les performances hydrauliques** : les dimensions des particules du milieu doivent être suffisantes pour assurer la compatibilité avec l'aquifère.
- **La compatibilité environnementale** : le milieu ne doit pas introduire des sous-produits nuisibles pour l'aquifère en aval du lieu d'implantation de la biobarrière.

### 2.3.2 Composition

Le composant clef du mélange réactif utilisé pour le traitement des eaux contaminées par le drainage minier acide à l'aide des BSR est la source de carbone. Celle-ci est utilisée comme substrat par les bactéries afin d'obtenir l'énergie nécessaire pour leur croissance. Également, la présence d'une source de BSR et d'un agent de neutralisation du pH (selon le pH de l'eau souterraine) est nécessaire dans la composition du mélange. La perméabilité du mélange réactif est augmentée par l'ajout d'un milieu poreux. Le milieu poreux rajouté sera simultanément utilisé comme support par les bactéries. Chacun de ces composants fait l'objet d'une revue de littérature critique dans les paragraphes qui suivent.

#### 2.3.2.1 Source de carbone

Selon les données de la littérature, une amélioration de la qualité du drainage acide a été constatée lorsque certains substrats organiques ont été utilisés, par exemple : de la paille (Cairns *et al.*, 1988), de la tourbe (Eger et Kapakko, 1988), du foin (Stark *et al.*, 1988), du compost de champignons (Stark *et al.*, 1988), des boues activées ou de digestion (Prasad *et al.*, 1999), du petit-lait (Christensen *et al.*, 1996) et de la sciure (Wakao *et al.*, 1979). Chang *et al.* (2000) ont testé plusieurs substrats dont : un mélange de sciure, son de riz et épi de maïs, des copeaux de chêne, des boues provenant d'une usine de pâtes et papier et même du sol organique. D'importants taux de réduction des sulfates ont

également été obtenus par Waybrant *et al.* (1995a) lorsqu'un mélange de copeaux de bois, fumier de mouton, scie, boues d'émoulage et paillis avait été testé.

D'une façon générale, les sources de carbone qui sont rajoutées dans les mélanges réactifs sont partagées en deux catégories, soit : les déchets cellulaires et les déchets organiques. Ainsi, les déchets cellulaires comprennent les copeaux de bois, l'écorce, le compost de feuilles, la tourbe, etc., alors que les déchets organiques regroupent le fumier, l'amidon, le petit-lait, la levure (Kuyucak et St-Germain, 1994).

Sachant que la source de carbone est utilisée comme donneur d'électrons par les bactéries sulfato-réductrices, et que la croissance des BSR n'est pas soutenue quand seulement des déchets cellulaires sont utilisés (Kuyucak et St-Germain, 1994), une combinaison des deux types de déchets doit être retenue.

De plus, les caractéristiques des substrats, soit le donneur d'électrons, constituent un des facteurs les plus importants qui conditionnent l'efficacité du traitement biologique du DMA (White et Gadd, 1996). En effet, la présence de plusieurs sources de carbone dans la composition du mélange réactif implique des composants avec des degrés différents de décomposition. Le caractère dégradable ainsi que la période associée à la décomposition des substrats est reliée à leur contenu en carbone organique simple ou complexe. Les substrats comme les copeaux de bois et le bran de scie contiennent des composés organiques plus complexes, leur décomposition étant de ce fait ralentie. Par

contre, la décomposition des substrats comme le compost ou les boues est plus rapide à cause de leur contenu en composés organiques simples (Waybrant *et al.*, 1995a).

### 2.3.2.2 Support poreux

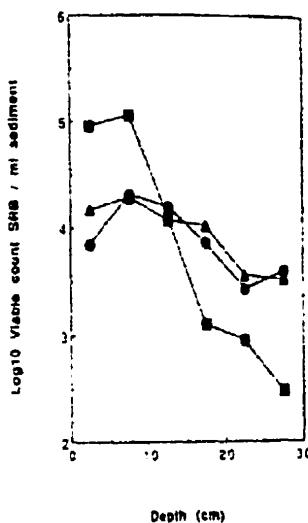
Un autre aspect à considérer dans l'utilisation des BSR pour le traitement du DMA, est que ces bactéries nécessitent un support physique pour s'établir. Dans la majorité des recherches effectuées jusqu'à date, les supports porreux utilisés sont des matériaux complètement inertes comme du sable ou du gravier.

Lyew et Sheppard (1999) parlent dans leurs études de l'établissement d'environnements micro-anoxiques à travers le support physique suite au métabolisme des bactéries sulfato-réductrices. De plus, des relations significatives entre différentes propriétés physiques du support poreux (ex. surface spécifique, volume de pores) et l'activité de BSR dans la présence du DMA ont été démontrées (Lyew et Sheppard, 1997). Les résultats de cette étude montrent qu'un support avec une grande surface spécifique et un petit volume de pores est idéal pour atteindre des niveaux élevés de réduction de sulfates (Lyew et Sheppard, 1997). L'ajout du support poreux dans le mélange réactif augmente également sa perméabilité.

### 2.3.2.3 Source de bactéries

Dans les travaux publiés sur l'utilisation des BSR pour le traitement du DMA, des cultures pures, des cultures enrichies ou des consortiums sont utilisés comme source de bactéries. Ainsi, l'inoculum utilisé pour le traitement de DMA est soit une culture pure (Mizuno *et al.*, 1998), soit une population mixte isolée à partir d'un sédiment (Lyew *et al.*, 1994, Baba *et al.*, 1995; Hard et Babel, 1997; Kim *et al.*, 1999), soit un sédiment comme tel (Waybrant *et al.*, 1995a). Les résultats publiés par Parkes *et al.* (1993) montrent la présence de BSR dans trois échantillons de sédiments analysés en fonction de la profondeur du sédiment. Ainsi, la population la plus nombreuse de BSR ( $1,1 \times 10^7/\text{ml}$ ) a été localisée à une profondeur comprise entre 5 et 10 cm de la surface du sédiment (Parkes *et al.*, 1993) pour les trois échantillons testés (Figure 2.3). Parmi les avantages d'utiliser des sédiments par rapport aux cultures pures comme source de bactéries, la présence d'un consortium de bactéries déjà acclimatées favorisant le développement rapide des conditions réductrices, est la principale considération. Également, il est disponible sur le lieu d'implantation et sa collecte n'est pas coûteuse.

**Figure 2.3 : Distribution des BSR avec la profondeur du sédiment**  
**(Parkes et al., 1993).**



#### 2.3.2.4 Neutraliseur de pH

Vu le pH acide des eaux contaminées par le drainage minier acide, plusieurs chercheurs (Gazea et al., 1996; Kuyucak, 1998) indiquent l'addition de composés alcalins pour la neutralisation des effluents. Le produit le plus souvent utilisé à cet égard est la chaux. Généralement, l'efficacité du traitement par l'ajout de chaux est réduite dans le cas où les influents contiennent des quantités appréciables de fer ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ). En effet, la pierre à chaux est rapidement enrobée par des précipités d'hydroxyde ferrique, et sa dissolution s'en trouve de ce fait diminuée (EPA, 1983). Par contre, dans les environnements anoxiques, comme dans le cas du traitement envisagé pour ce projet, les ions de fer demeurent à l'état  $\text{Fe}^{2+}$ , et la précipitation n'a pas lieu à des valeurs de pH

inférieures à 5.5 (Gazea *et al.*, 1996). D'ailleurs, le pH des eaux souterraines contaminées par le DMA est supérieur au pH des eaux de surface, étant généralement compris entre 4 et 6 (Benner *et al.*, 1999). Ainsi, la dissolution de la pierre à chaux, et par la suite la génération d'alcalinité, se produit.

### 2.3.2.5 Nutriments

Bien que tous les composants finalement choisis pour la réalisation du mélange réactif, soit les copeaux de bois, le compost de feuilles, le fumier de volaille, le support poreux et les sédiments aient chacun leur apport et leur fonction, un autre aspect important pour l'activité microbiologique doit être pris en considération afin d'assurer les meilleures conditions pour la croissance bactérienne. Cet aspect concerne le maintien du rapport C : N : P nécessaire pour supporter une activité optimale des BSR. Pour ce faire, le contenu en carbone et en azote de chaque composant doit être considéré. Les rapports C:N de divers composants entrant dans la composition des mélanges réactifs sont présentés au tableau suivant.

**Tableau 2.4 : Contenu en carbone et en azote de différents composants  
(Hang, 1995)**

<b>Composant</b>	<b>Contenu en azote</b>	<b>Contenu en carbone</b>	<b>C:N</b>
	<b>% poids sec</b>	<b>% poids sec</b>	
Copeaux de bois	0,07	51,24	732
Compost de feuilles	0,5 – 1	20 – 80	40 – 80
Fumier de volaille	6,3	94,50	15
Sédiment de ruisseau	4-7	44-77	11

Parmi les éléments présentés au Tableau 2.4, seuls le fumier de volaille et le sédiment contiennent de l'azote en grandes quantités. Les autres substrats complexes sont constitués principalement de carbone. Si les micro-organismes se développent en utilisant les substrats mentionnés, ils doivent obtenir les éléments nutritifs, dont ils ont besoin, du milieu environnant (Prescott *et al.*, 1995). Cependant, afin d'atteindre le rapport C: N: P optimal de 110: 7: 1 pour la croissance des bactéries sulfato-réductrices (Kuyucak et St-Germain, 1994), l'ajout d'un composé ayant un contenu élevé en azote s'avère nécessaire. Par ailleurs, la nécessité de la présence d'un milieu favorable pour la croissance bactérienne a été montrée par Hardy et Hamilton (1981) qui ont trouvé une baisse équivalente du nombre des BSR viables suite à leur exposition à

l'air pour plus de 72 heures, ou dans un milieu anaérobiose mais avec des conditions de croissance non favorables (carence en nutriments).

## **2.4 Importance du design et de l'analyse statistique pour la sélection du mélange**

L'utilisation d'un plan de mélange statistique semble être la méthode la plus rigoureuse de sélection du mélange le plus réactif. L'approche consiste en l'étude des points d'appui pour un design optimal, soit les points appelés « vertex » et « centroid » (de l'anglais). Ces points sont positionnés uniformément sur l'espace expérimental généré par les contraintes imposées aux composants (StatSoft Inc, 1995).

### **2.4.1 Contraintes expérimentales**

La caractéristique principale des expériences réalisées pour les mélanges, contrairement aux expériences factorielles, est que les variables représentent des quantités proportionnelles (ex. volumiques, massiques) plutôt que des quantités aléatoires (Cornell, 1981). De plus, les proportions des composants sont non-négatifs, et leur somme est égale à l'unité. Dans le cas où le nombre de composants dans le système est dénoté par  $q$  et la proportion du  $i$ -ème composant est représenté par  $x_i$ , alors :

$$x_i \geq 0, i = 1, 2, \dots, q$$

$$\sum_{i=1}^q x_i = x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1 \quad (8)$$

Afin de réaliser des mélanges valides les proportions des composants sont restreintes soit par des limites supérieures, soit par des limites inférieures, soit par les deux en même temps. Ces restrictions peuvent être écrites :

$$0 \leq a_i \leq x_i \leq c_i \leq 1 \quad (9)$$

où la valeur de  $a_i$ , qui représente la limite inférieure du composant  $x_i$ , peut être égale à zéro, alors que la valeur de  $c_i$ , qui représente la limite supérieure du composant  $x_i$ , peut égaler l'unité (Cornell, 1981).

Dans le cas de cette étude, des contraintes pour la somme des sources de carbone plus difficiles à dégrader et pour la somme des composants réunis sous la dénomination de support poreux ont été aussi imposées. Le but de l'addition des contraintes est de forcer la limitation de l'espace expérimental (StatSoft Inc, 1995).

#### 2.4.2 Modélisation

Le défi dans ce type de projet de recherche est de trouver une liaison statistique entre deux variables et de quelle façon elle peut être utilisée pour prévoir les valeurs d'une variable aléatoire, dite variable dépendante ou expliquée (Y), à l'aide de valeurs certaines prises par une autre variable, dite variable indépendante ou explicative (X).

Les interprétations statistiques facilitent l'évaluation de ces relations par la génération des modèles mathématiques entre les variables considérées. L'estimation de la relation statistique entre deux variables s'obtient à partir de données présentées sous la forme de  $n$  couples d'observation ( $X_i, Y_i$ ). L'expression mathématique du modèle utilisé peut être d'ordre un (équation 10) :

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X \quad (10)$$

ou d'ordre deux (équation 11) :

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X + \beta_2 X^2 \quad (11)$$

où  $Y$  est la variable dépendante;

$\beta_0$ ;  $\beta_1$  sont appelées les paramètres du modèle;

$X$  est la variable indépendante;

Afin de déterminer les valeurs des paramètres du modèle, la méthode utilisée, soit la méthode des moindres carrés, consiste à minimiser la somme des carrés des écarts verticaux entre les valeurs observées  $Y_i$  et les estimations obtenues.

## 2.5 Ajustement de la conductivité hydraulique du mélange

Pour la mise en place du MRSR, plusieurs aspects d'ordre hydrogéologique sont pris en considération. Souvent, des modèles hydrogéologiques comme MODFLOW (McDonald et Harbaugh, 1988), et géochimiques comme PHREEQ (Parkhurst *et al.*, 1980) sont utilisés afin de faciliter le design des biobarrières. Ces modèles sont utilisés principalement pour :

- Déterminer la localisation et la configuration optimale du mur en fonction de la direction d'écoulement et du déplacement du panache.
- Estimer la vitesse d'écoulement des eaux souterraines à travers le matériel réactif.
- Évaluer les réactions chimiques potentielles qui interviennent pendant le passage des différents composés inorganiques à travers le mur.
- Déterminer la position convenable des points d'échantillonnage.
- Évaluer les effets hydrodynamiques causés par une éventuelle perte de porosité.

D'autres facteurs importants qui doivent être pris en considération pour la conception théorique du mur réactif avant sa mise en place, concernent la variation saisonnière de l'écoulement ainsi que la perte potentielle de réactivité du mélange au cours des années.

### **2.5.1 Propriétés physiques du mélange**

Certaines propriétés sont particulièrement importantes à considérer quand il s'agit d'employer dans un aquifère un milieu tel qu'un mélange constitué de plusieurs composants. Ainsi, le mélange doit maintenir une conductivité hydraulique suffisante pour recevoir l'eau souterraine qui s'écoule à travers l'aquifère (Benner *et al.*, 1997).

#### **2.5.1.1 Conductivité hydraulique**

La compréhension de l'écoulement et du transport multi-phasiques requiert une caractérisation de la conductivité hydraulique/ perméabilité du milieu. Pour un matériau granulaire, l'expression générale de la conductivité hydraulique (Loi de Darcy) peut s'écrire ainsi :

$$K = \frac{QL}{S\Delta H} \quad (12)$$

dans laquelle :

K – conductivité hydraulique (cm/s)

Q – débit du fluide (cm<sup>3</sup>/s)

L – longueur d'écoulement (cm)

S – section transversale d'écoulement (cm<sup>2</sup>)

ΔH – charge hydraulique (cm)

La conductivité hydraulique du mélange peut être estimée à partir des dimensions des particules du mélange ou, pour plus de précision, elle peut être mesurée à l'aide des tests de perméabilité (Gavaskar *et al.*, 1998).

#### **2.5.1.2 Temps de résidence et zone de capture**

Deux paramètres interdépendants de première importance pour le design des biobarrières perméables sont le temps de résidence et l'hydrologie de la zone de capture (Gavaskar *et al.*, 1998). Le temps de résidence est la durée de contact entre l'eau souterraine contaminée et le milieu réactif, alors que la zone de capture réfère à l'épaisseur de la zone contenant le milieu réactif traversée par l'eau souterraine. L'efficacité du traitement est aussi liée au design du mur réactif, qui doit assurer un équilibre entre la zone de capture et le temps de résidence nécessaire pour la décontamination du panache (Gavaskar *et al.*, 1998).

### **2.5.2 Propriétés hydrogéologiques de l'aquifère**

#### **2.5.2.1 Profondeur de la nappe phréatique**

La profondeur de la nappe phréatique doit être considérée, et ce, pas uniquement en tant que caractéristique favorable ou défavorable à l'hydrodynamique, mais plus particulièrement dans la conception des approches d'assainissement. Ainsi, lorsque la nappe phréatique est trop profonde, les technologies de traitement du type biobarrière

réactive perméable ne sont plus appropriées car les dimensions physiques de la tranchée à creuser et par conséquent la quantité de mélange à utiliser, rendent l'approche peu rentable. Les données présentées au Tableau 2.5 indiquent différentes dimensions de tranchées pour des essais à grande échelle du traitement par l'implantation de murs perméables.

**Tableau 2.5 : Dimensions des biobarrières perméables (EPA, 1999)**

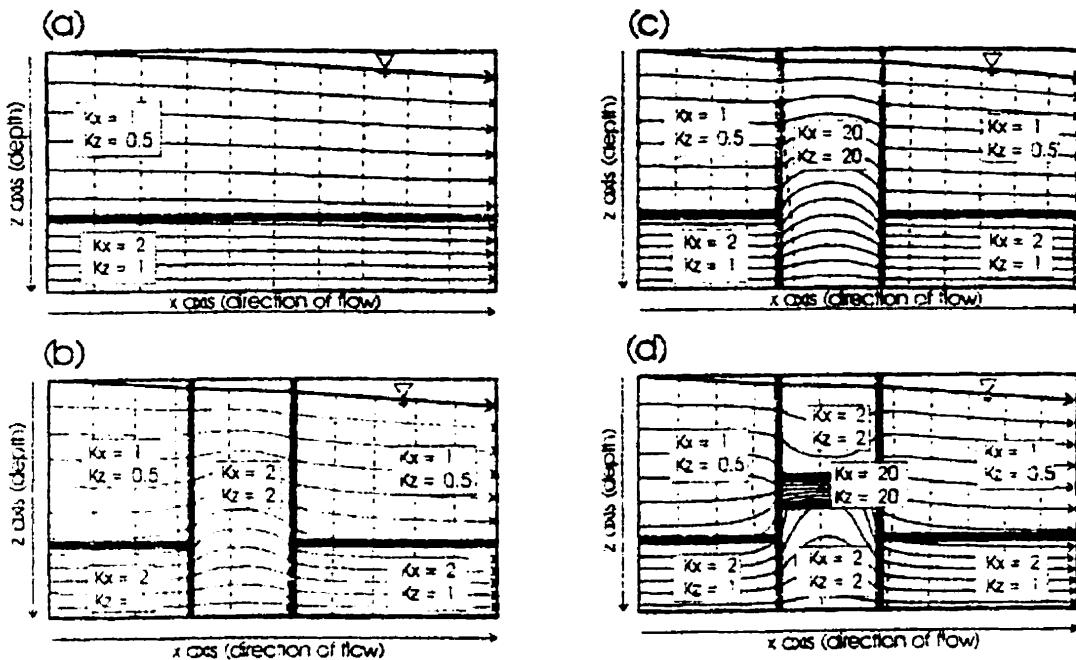
Lieu d'emplacement	Dimensions de la biobarrrière			Contamination
	Profondeur (m)	Longueur (m)	Épaisseur (m)	
Nickel Rim, Sudbury, Ontario	4	15	4	Drainage acide
Tonolli, Nesquehoinng, PA	6	336	1	(Pb, Cd, As, Zn)
U.S. Cost Guard, Elizabeth City, NC.	1	46	0,5	Cr <sup>6+</sup> , TCE

### 2.5.2.2 Vitesse d'écoulement des eaux souterraines

L'applicabilité et l'efficacité de la technologie proposée dépendent également des facteurs reliés à l'écoulement des eaux souterraines. Ainsi, dans le cas du traitement par un MRSR, une vitesse d'écoulement importante se traduit par des épaisseurs considérables du mur, afin que la totalité des contaminants soit enlevée. Dans la majorité des études réalisées à l'échelle pilote ou à l'échelle de laboratoire, la vitesse d'écoulement de l'eau considérée est de l'ordre de 10 m/an (Waybrant *et al.*, 1995b; Benner *et al.*, 1997).

### 2.5.3 Critères de conception

L'efficacité du traitement dépend des caractéristiques physiques du mélange qui ont été présentées antérieurement, des caractéristiques hydrogéologiques de l'aquifère récepteur, ainsi que des caractéristiques qui concernent l'ensemble mélange/aquifère récepteur en même temps. Ainsi, la vitesse d'écoulement des eaux souterraines à travers le milieu réactif doit être comparable ou plus élevée que la vitesse d'écoulement des eaux dans l'aquifère. De même, (Benner *et al.*, 1997) ont suggéré, après avoir réalisé le modèle d'écoulement des eaux souterraines à travers un mur réactif à l'aide du modèle FLONET, qu'une bonne distribution d'écoulement était atteinte quand la conductivité hydraulique du mélange étudié était d'un ordre de grandeur plus élevée que la conductivité de l'aquifère. Pour appuyer leurs affirmations, la modélisation a été réalisée pour un aquifère avec deux couches de perméabilité différente (Figure 2.4 a) sans le mur réactif, ou bien un mur de perméabilité équivalente (Figure 2.4 b) ou une perméabilité dix fois plus grande (Figure 2.4 c) que la couche inférieure de l'aquifère. Un dernier essai (Figure 2.4 d) a été réalisé pour le même aquifère avec les deux couches de perméabilité différentes, et un mur avec une perméabilité comparable à la couche inférieure de l'aquifère, ayant une strate dix fois plus perméable placée à l'intérieur de sa matrice.



**Figure 2.4 : Résultats du modèle FLONET (Benner *et al.*, 1997).**

Tous ces essais ont été effectués afin d'évaluer l'effet de la variation de la conductivité hydraulique du matériel réactif dans le régime d'écoulement à travers l'aquifère, et pour souligner l'impact dramatique des variations sur la conductivité du mélange.

D'autres aspects, particulièrement importants pour la conception de la biobarrière perméable, mais très peu étudiés jusqu'à date, concernent les phénomènes apparaissant à l'interface entre l'aquifère et le mélange réactif, ainsi que les pertes enregistrées pour les valeurs de la conductivité hydraulique. Ces pertes pourraient être causées par le compactage de la matrice du mélange entraîné par l'utilisation prolongée du mur.

#### 2.5.4 Augmentation de la perméabilité du mélange

Afin d'augmenter la conductivité hydraulique d'un mélange de compost municipal, de compost de feuilles et de copeaux de bois, Benner *et al.* (1997) ont rajouté au mélange initial différents pourcentages de gravier. Plusieurs tests de perméabilité ont été réalisés pour déterminer les ratios gravier/mélange réactif appropriés. Suite à l'ajout de 30 % (p/p) de gravier, la conductivité du mélange était de  $5 \cdot 10^{-4}$  cm/s, alors que suite à l'ajout de 70 % (p/p) de gravier, la conductivité hydraulique était de 1,0 cm/s. Finalement, le pourcentage retenu était 50 % gravier ( $k = 0,4$  cm/s), pour une conductivité hydraulique de l'aquifère récepteur de  $2 \cdot 10^{-3}$  cm/s. Il est d'ailleurs à noter qu'une proportion importante du volume du mur réactif pourra être occupée par du gravier afin d'en ajuster la perméabilité.

### **CHAPITRE 3**

#### **DESIGN STATISTIQUE POUR LA SÉLECTION DU MÉLANGE RÉACTIF UTILISÉ DANS LE TRAITEMENT DU DRAINAGE MINIER ACIDE AU MOYEN DE MURS SULFATO-RÉDUCTEURS**

Le chapitre qui suit reproduit le contenu d'un article qui a été soumis le 2 mai 2000 pour publication dans la revue « Environmental Science and Technology ». Après une première section du chapitre qui présente le titre original, les auteurs et le résumé de l'article, une introduction expose la problématique des eaux souterraines contaminées par le DMA. Le but de cette partie est de survoler les principales idées retenues des recherches antérieures et de justifier les démarches entreprises. La deuxième section de l'article comprend des observations sur le choix des composants du mélange et sur les proportions de ces composants. Afin d'observer l'apport des différents composants sur le taux de réduction des sulfates et de réaliser le design expérimental à l'aide du logiciel Statistica, les proportions des composants utilisés ont été à la fois constantes ou sous forme d'intervalles de variation. De plus, les méthodes d'échantillonnage et d'analyse utilisées sont présentées. Pour plus de détails concernant la méthodologie suivie, le lecteur est invité à se référer aux protocoles expérimentaux présentés à l'Annexe I. Une dernière section de l'article réfère aux résultats et aux discussions. Cette partie est structurée en trois sous-sections concernant d'un côté les effets du traitement sur la modification des propriétés du drainage minier étudié, soit la diminution des

concentrations en sulfates et la précipitation des métaux, et d'un autre côté l'analyse statistique des résultats. Ceux-ci ont été interprétés à l'aide des différents modules du logiciel Statistica afin de choisir d'abord le mélange le plus réactif parmi les 17 étudiés, et ensuite de fournir un modèle mathématique pour le taux de réduction des sulfates en fonction de la composition du mélange. Le chapitre finit par les remerciements des auteurs et par la présentation de la liste des références citées à travers le manuscrit.

### **3.1 Titre du manuscrit**

« Multiple factor design for reactive mixture selection in acid mine drainage treatment using sulfate reducing reactive walls »

### **3.2 Auteure et co-auteurs**

Ioana A. Cocos<sup>1</sup>, Gérald J. Zagury<sup>1</sup>, Bernard Clément<sup>2</sup> and Réjean Samson<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Chaire industrielle CRSNG en assainissement et gestion des sites, Département de génie chimique, École Polytechnique de Montréal

<sup>2</sup>Département de mathématique et génie industriel, École Polytechnique de Montréal

### **3.3 « Abstract »**

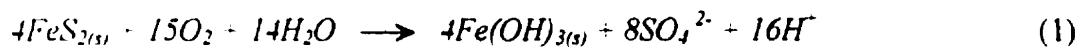
Sulfate-reducing reactive walls installed in situ in the path of acid mine drainage contaminated groundwater, present a promising passive treatment technology. However,

a rigorous and statistically based selection of the most appropriate reactive mixture composition still needs to be investigated. The aim of this study was the selection of the most reactive cell medium using a multiple factor design and the modeling of the sulfate-reduction rate. Reactivity of 17 mixtures was assessed in batch reactors (in duplicates) using a synthetic AMD. Results indicate that within 41 days, sulfate concentrations decreased from initial concentrations of 2000-3200 mg/l to final concentrations of < 90 mg/l in all mixtures, while metal removal efficiencies ranged between 93 - 99 % for Cu, 51 - 84 % for Ni, and 73 - 93 % for Zn. Both generated sulfate-reduction rate predictive models had highly significant F-values of 62.38 (p-level = 0.00000) for original variables model and 62.30 (p-level = 0.00000) for the model using ratios of variables. The multiple determination coefficients were also very satisfactory (0.86 and 0.90 respectively). Both models identified poultry manure, which is the most easily degraded carbon source, as the critical mixture component for sulfate-reduction rate. The poultry manure proportion should be high while a smaller proportion should characterize the product of the more complex carbon sources (leaf compost and wood chips). Results obtained indicate a minimal influence of either oxidized tailings or silica sand proportions on sulfate-reduction rate. The sulfate-reduction rate predictive models generated in this study can be used to determine the composition of the most reactive mixture for further use in in situ porous sulfate-reducing reactive walls.

*Key words:* acid mine drainage, heavy metals, sulfate reduction, SRB, reactive walls, mixture design, stepwise regression, modeling.

### 3.4 « Introduction »

Both surface and underground mining create the potential for acid mine drainage (AMD), a major environmental problem which can cause widespread and often intermittent pollution (1). AMD generation is a result of bacterial and chemical oxidation of waste mine rock containing various pyrites and sulfides. The complete reaction of pyrite atmospheric oxidation can be summarized by the following equation (2):



Depending on the host rock geology, the resulting acid runoff will solubilize various heavy metals in its path. Thus, a low pH and alkalinity, and high concentrations of sulfate and heavy metals characterize mine drainage waters.

The AMD may also be transported downward through the tailings where it undergoes a series of acid neutralization and secondary mineral-precipitation reactions. The resulting water, characterized by neutral pH and high concentrations of sulfate, and low to moderate concentrations of heavy metals, can migrate into the groundwater flow system and ultimately discharge into oxygenated surface water bodies releasing dissolved metals and acidity (3).

Treatment processes including either ex situ or in situ procedures are able to reduce the potential hazards, using chemical or biological approaches. A heavy metal confinement technique based on sulfide precipitation is more suitable for AMD treatment over the conventional hydroxide precipitation because of the highest degree of metal removal at low pH (pH 3 to 6). Meanwhile, the sludge characteristics are improved i.e. chemically more stable, denser and less voluminous (4). However, the chemical sulfide precipitation is still an expensive process, which produces heavy metal contaminated sludge that needs treatment and disposal.

Bacterial sulfate reduction has been identified as a potentially valuable process for removing contaminants from mine drainage (5, 6). Due to its ability to convert sulfate to H<sub>2</sub>S, an anaerobic group of bacteria is used as an inexpensive sulfide source. Sulfate-reducing bacteria (SRB) obtain energy for growth by oxidation of organic substrates (CH<sub>2</sub>O), remove hydrogen atoms from the organic molecule and use sulfate as the terminal electron acceptor (7):



Depending on solution pH, hydrogen sulfide and bicarbonate ions equilibrate into a mixture of H<sub>2</sub>S, HS<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>, and CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. The presence of carbonates and bicarbonates entails a buffering of acid drainage. Soluble sulfide binds with most metals to form insoluble metal complexes that will precipitate:



The remediation and prevention of acid mine drainage through the use of sulfate-reducing reactive walls, is being more and more recognized as an effective, inexpensive alternative to conventional collection and treatment program (8, 9). The reactive wall consists of a reactive cell installed below the ground surface in the path of AMD contaminated ground waters. The composition of the reactive mixture is crucial for the efficiency of the treatment process (3, 10, 11). Waybrant *et al.* (3) assessed the reactivity of eight organic-carbon reactive mixtures containing four components: an organic source, a bacterial source, a neutralizing agent, and a porous medium. They found that the reactivity of the mixtures varied with those containing several organic sources being most reactive. However, a rigorous and statistically based selection of the most reactive mixture, and the influence of each component on the reactivity still need to be investigated.

Therefore, the objective of this study was to select the most appropriate reactive mixture using a multiple factor design based on sulfate-reduction rate. For this purpose, upper and lower constraints were settled for five components (three different organic substrates and two porous supports), while the other mixture components (bacterial source, neutralizing agent and urea) remained constant. Moreover, a predictive model for sulfate

reduction was generated and the critical variable components on sulfate-reduction rate were evaluated.

### **3.5 « Methods »**

#### **3.5.1 « Experimental set-up »**

Laboratory batch experiments using 500 ml sealed glass reaction flasks were conducted at room temperature ( $22 \pm 1^{\circ}\text{C}$ ) to assess the potential of different reactive mixtures to promote sulfate-reduction. A synthetic acid drainage was used to ensure constant quality of water throughout the study. Simulated AMD composition (Table 3.1) was based on the chemical characterization of a groundwater plume discharging from the study mine site (Abitibi, Quebec). Required quantities of sulfate salts of Fe, Cu, Ni, Zn, Co, Mn, and Na were added in a 1-liter volumetric flask and made up to volume with deionized water ( $18.2 \text{ M}\Omega\text{ cm}$ ). 6N NaOH was slowly added to buffer the solution until the final pH was around 5.5-6.

Reactive mixtures used in the batch tests consisted of a bacterial source, a pH neutralizing material, a carbon source, and a porous media. Urea, a chemical which has a high percentage of nitrogen (65 %), was added to reach an appropriate C: N: P ratio of 110:7:1 to support high SRB activity (12). The added percentage of urea was constant (3 wt %) for all mixtures.

**Table 3.1 : Composition of synthetic acid mine drainage**

Element	Desired concentration (mg/l)	Chemical used	Amount of chemical added per liter (mg)
Fe	800	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	3971
Cu	0.08	CuSO <sub>4</sub>	0.2
Zn	7.3	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	32
Ni	0.8	NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	3.5
Co	0.89	CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	4.2
Mn	47	MnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	144.5
SO <sub>4</sub>	2940	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1093
pH	5.5-6.0	-	-

The SRB source used was a creek sediment (the presence of SRB was suspected by the black colour and the H<sub>2</sub>S odour of the sediment) sampled from the anaerobic zone of an AMD-affected stream in an inactive mine area (Eastern Townships, Quebec). Enumeration of SRB in the sediment using Most Probable Number technique (13) showed a SRB concentration of  $30 \times 10^3$  cell./100 ml. The added percentage of bacterial source was 37 wt %, and was constant for all mixtures.

A neutralizing agent (limestone) was added to each mixture in order to maintain near neutral conditions (6). For the laboratory studies, 2 wt % CaCO<sub>3</sub> was used.

After the mixtures were added, all flasks were filled with 300 ml of deoxygenated synthetic mine drainage (by sparging with N<sub>2</sub>), and the flasks were sealed.

### 3.5.2 « Experimental design »

The input factors chosen for the experimental design were based on the experience gained from previous case studies (3, 10, 11). Constraints were imposed for three carbon sources, and for two porous media.

Selection of alternative carbon sources was performed on two groups of waste materials: cellulosic wastes (wood chips, leaf compost) and organic wastes (poultry manure). Results of previous research indicated that cellulosic waste alone would not sustain SRB growth (10). Consequently, a mixture of cellulosic and organic wastes was considered. Wood chips, leaf compost and poultry manure were selected for their ability to sustain sulfate reduction. These substrates contain carbon with varying degrees of liability, either complex or simple organic compounds. Thus, reactive mixtures should have both long-term and easily available carbon sources, which should ensure shorter and longer periods of time for degradation. Wood chips and leaf compost were obtained from a local provider, while a local poultry farm provided the manure. The upper and lower percentages (wt %) for these three components were:

$$0 < \text{wood chips } (X_1) < 30 \quad (4)$$

$$0 < \text{leaf compost } (X_2) < 30 \quad (5)$$

$$10 < \text{poultry manure } (X_3) < 20 \quad (6)$$

Two types of porous support were used in order to assess their different influence on the SRB activity, which strongly depends on the presence of a physical support (14). A readily available porous support (i.e. oxidized tailings) was obtained from the previously mentioned study mine site (Abitibi, Quebec) while clean silica sand was obtained from a local stone quarry. The upper and lower percentages (wt %) for these two components were:

$$0 < \text{oxidized tailing } (X_4) < 8 \quad (7)$$

$$0 < \text{silica sand } (X_5) < 8 \quad (8)$$

In addition to these upper and lower bounds (eq 4 to 8), the following factor constraints were imposed:

$$30 < X_1 + X_2 < 40 \quad (9)$$

$$5 < X_4 + X_5 < 8 \quad (10)$$

The imposed total for these five factors was:

$$X_1 + X_2 + X_3 + X_4 + X_5 = 58 \quad (11)$$

After all constraints on mixture proportions were processed using the Experimental Design operating module of STATISTICA software (15), the 5 factors mixture design

generated 16 vertex and one centroid points to be tested (Table 3.2). Consequently, 17 batch reactors were run in duplicates in order to assess reactive mixture efficiencies in terms of sulfate reduction and heavy metal precipitation.

**Table 3.2 : Composition of reactive mixtures ( $R_1 - R_{17}$ ) used in batch experiments (wt %)**

Variable components*	$R_1$	$R_2$	$R_3$	$R_4$	$R_5$	$R_6$	$R_7$	$R_8$	$R_9$	$R_{10}$	$R_{11}$	$R_{12}$	$R_{13}$	$R_{14}$	$R_{15}$	$R_{16}$	$R_{17}$
Wood chips	30	30	0	0	30	10	30	10	30	30	3	3	30	30	10	10	17.
Leaf compost	0	0	30	30	10	30	10	30	3	3	30	30	10	10	30	30	17.
Manure	20	20	20	20	10	10	10	10	20	20	20	20	13	13	13	13	15.
Mine tailings	8	0	8	0	8	8	0	0	5	0	5	0	5	0	5	0	3.2
Silica sand	0	8	0	8	0	0	8	8	0	5	0	5	0	5	0	5	3.2

\*Constant proportion components: bacterial source 37 wt %, neutralizing agent 2 wt % and urea 3 wt %.

### 3.5.3 « Sampling and analysis »

All sampling sessions were conducted in an anaerobic glovebox under nitrogen atmosphere. Mine drainage water samples were removed with a syringe, by piercing the reaction flasks sampling ports fitted with Teflon-lined septa. Reactive mixtures were allowed to settle for approximately 12 h before sampling on day 0. Different volumes of water samples were also collected on days 5, 9, 13, 17, 21, 25, 33, and 41.

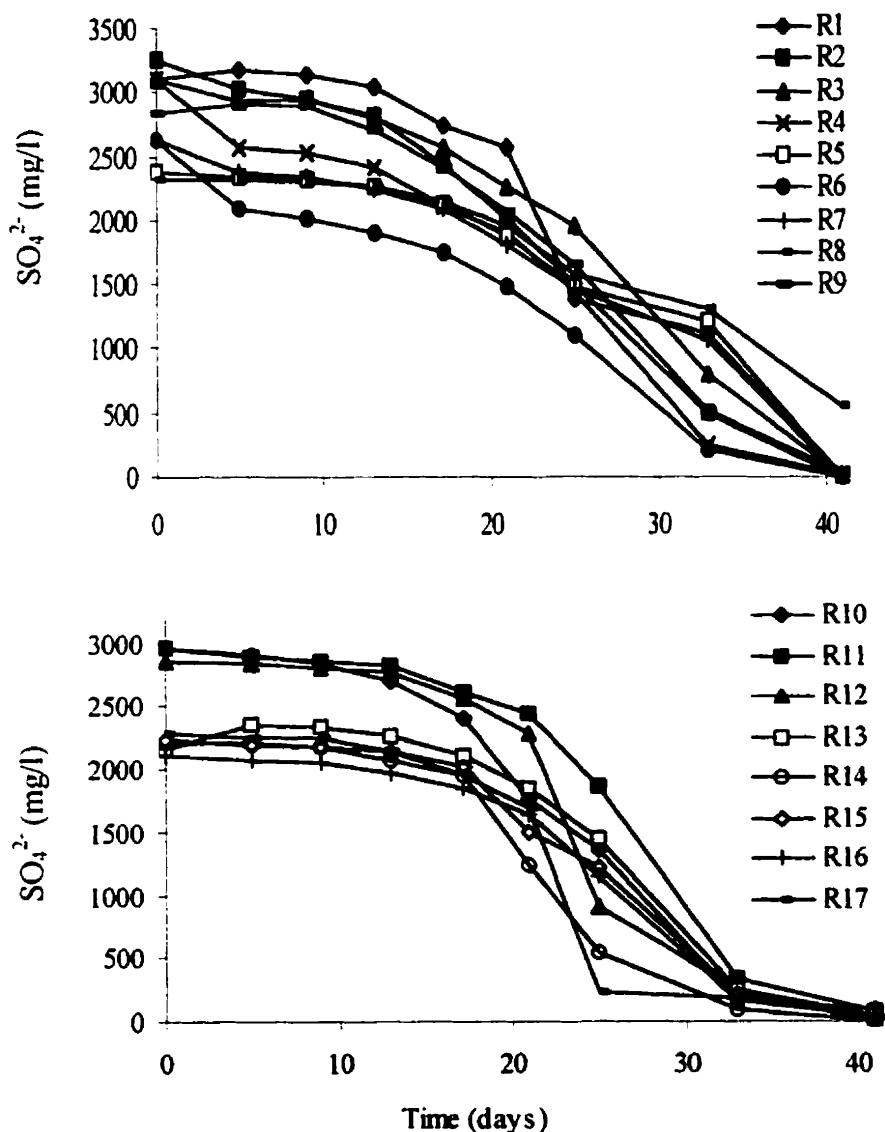
Measurements of pH (ORION ROSS 8175 BN electrode), redox potential (ACCUMET electrode), alkalinity (2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> titration), and dissolved sulfide (methylene blue method) were determined immediately after sample collection according to Standard Methods (16). The pH electrode was calibrated using pH 4.0, 7.0, and 10.0 buffer solutions, and the ORP electrode performance was confirmed using pH 4.0 and pH 7.0 quinhydrone standard solutions.

pH and ORP were analyzed directly in the sampling solution while alkalinity and dissolved sulfide concentrations were determined on a filtered (0.45µm cellulose acetate filter paper) sample. Filtered samples were also used for Ni, Cu, Zn, and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> determination. Cu, Ni, and Zn concentrations were determined by atomic absorption spectrometry (AAS), while sulfate and sulfide concentrations were determined by spectrophotometry using standardized substances and an Hach digital spectrophotometer DR/2010 (17).

### **3.6 « Results and discussion »**

#### **3.6.1 « Sulfate reduction rates »**

Batch experiments were run for 41 days. During the course of the experiment, sulfate concentrations decreased from 2020-3254 mg/l to < 90 mg/l depending on mixture composition. Sulfate-reducing conditions developed rapidly in all mixtures after an initial acclimation period, which ranged from 0 to 21 days (Fig. 3.1).



**Figure 3.1 : Sulfate concentration versus time for batch reactive mixtures.**

Sulfate-reduction rate ( $T_{0-41}$ ) was calculated for each reactor using linear least-squares regression analysis for the entire period of study (Table 3.3). The average sulfate-reduction rate for the 17 reactors was  $70.7 \pm 12.1$  mg/l d, and the coefficients of determination ( $R^2$ ) ranged from 0.82 to 0.98.

**Table 3.3 : Calculated sulfate-reduction rates (mg/l'd) for the 17 batch reactors and their duplicates**

Reactor	$T_{0-41}$	$T_{Modified}$	Reactor	$T_{0-41}$	$T_{Modified}$
1.1	85.8	115.1	1.2	77.9	104.2
2.1	86.5	100.3	2.2	87.6	104.9
3.1	85.4	128.2	3.2	70.8	97.2
4.1	78.0	74.6	4.2	79.8	83.0
5.1	53.2	82.3	5.2	57.8	78.9
6.1	66.5	68.2	6.2	64.6	64.3
7.1	63.1	63.1	7.2	58.4	79.7
8.1	35.6	45.9	8.2	52.0	82.6
9.1	77.7	100.7	9.2	79.1	118.1
10.1	84.8	132.2	10.2	84.0	125.5
11.1	81.6	129.4	11.2	77.0	119.9
12.1	83.6	153.5	12.2	84.3	156.3
13.1	61.6	95.8	13.2	64.0	97.2
14.1	71.7	131.8	14.2	67.8	102.7
15.1	63.4	93.1	15.2	63.0	96.1
16.1	58.8	92.6	16.2	58.8	107.0
17.1	70.7	150.2	17.2	67.6	150.3

A second sulfate-reduction rate,  $T_{Modified}$ , was calculated disregarding early-time data which may have been affected by the acclimation periods, and late-time data which may have been sulfate limited (3). A 10 % variation between sulfate concentration values was

used as a criterion to establish lag-phase and final sulfate-limited phase, considering that spectrophotometer precision was  $\pm 9.5\%$  for sulfate analysis. For this second calculated rate, the average for the 17 reactors was  $103.7 \pm 26.8 \text{ mg/l/d}$ , and the coefficients of determination ( $R^2$ ) ranged from 0.78 to 0.99. Overall, sulfate-reduction rates varied between  $35.6 \text{ mg/l/d}$  and  $87.6 \text{ mg/l/d}$  for  $T_{0-41}$ , and between  $45.9 \text{ mg/l/d}$  and  $156.3 \text{ mg/l/d}$  for  $T_{\text{Modified}}$  depending on mixture composition (Table 3.2). The results for the second assessed rate ( $T_{\text{Modified}}$ ) are comparable with previously published data (18), where the sulfate-reduction rate varied between  $22.5 \text{ mg/l/d}$  and  $154.4 \text{ mg/l/d}$  during batch experiments conducted with five different organic mixtures.

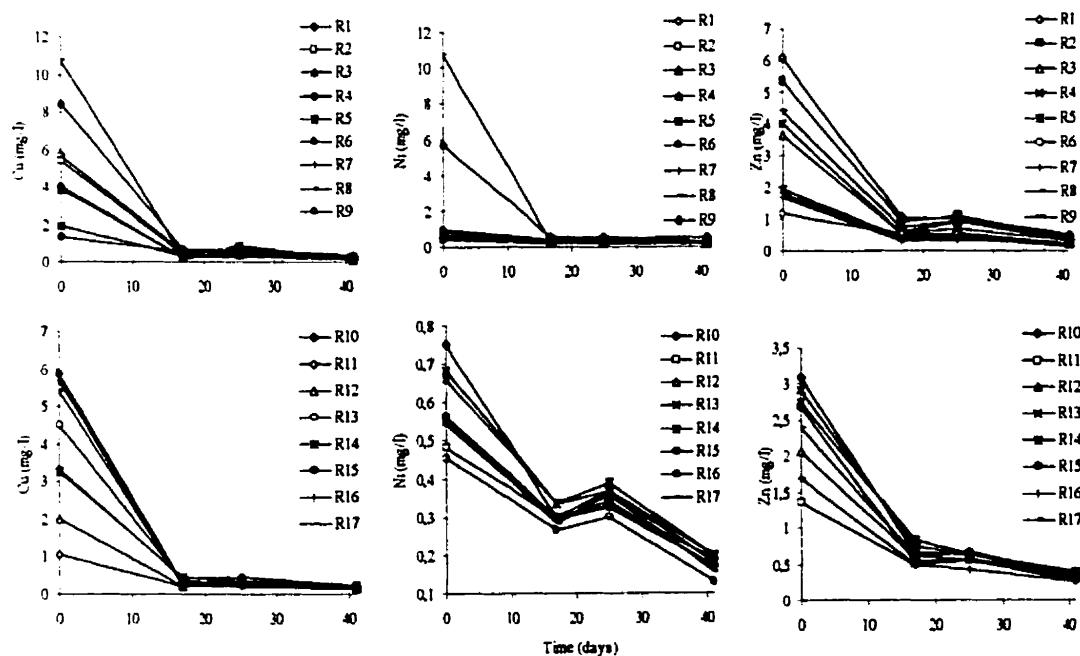
As shown in Table 3.3, repeatability between duplicates was good with an average range of  $4.1 \text{ mg/l/d}$  for  $T_{0-41}$  and an average range of  $11.7 \text{ mg/l/d}$  for  $T_{\text{Modified}}$ . Reactors 3 and 8 had a lower repeatability with ranges between duplicates slightly exceeding upper control limit (UCL), which was  $13.3 \text{ mg/l/d}$  for  $T_{0-41}$  sulfate-reduction rate. The UCL value (UCL = 3.686 process sigma) was calculated according to Montgomery (19). Both rates will be further considered as dependent variables for the modeling of sulfate-reduction rate.

Reduction of the average initial concentration of sulfate ( $2650 \text{ mg/l}$ ) should generate, according to equation 2, a theoretical amount of alkalinity around  $3370 \text{ mg/l}$  as  $\text{HCO}_3^-$ , and a theoretical amount of  $940 \text{ mg/l H}_2\text{S}$ . Nevertheless, the final measured average alkalinity for the reactors was  $187.2 \text{ mg/l CaCO}_3$ , and the final measured average sulfide

concentration was  $4.5 \text{ mg/l S}^{2-}$ . According to equation 3, dissolved sulfides bind with most metals released from AMD to form insoluble metal sulfides. Therefore, this could explain the low dissolved sulfide concentration measured in the reactors.

### 3.6.2 « Heavy metal removal and change in pH »

Dramatic decreases were observed for Cu, Ni, and Zn concentrations (Figure 3.2). Heavy metal removal efficiencies were calculated for all reactive mixtures. The values ranged between 93-99 % for Cu, 51-84 % for Ni, and 73-93 % for Zn depending on the reactive mixture.



**Figure 3.2 : Metal concentrations versus time.**

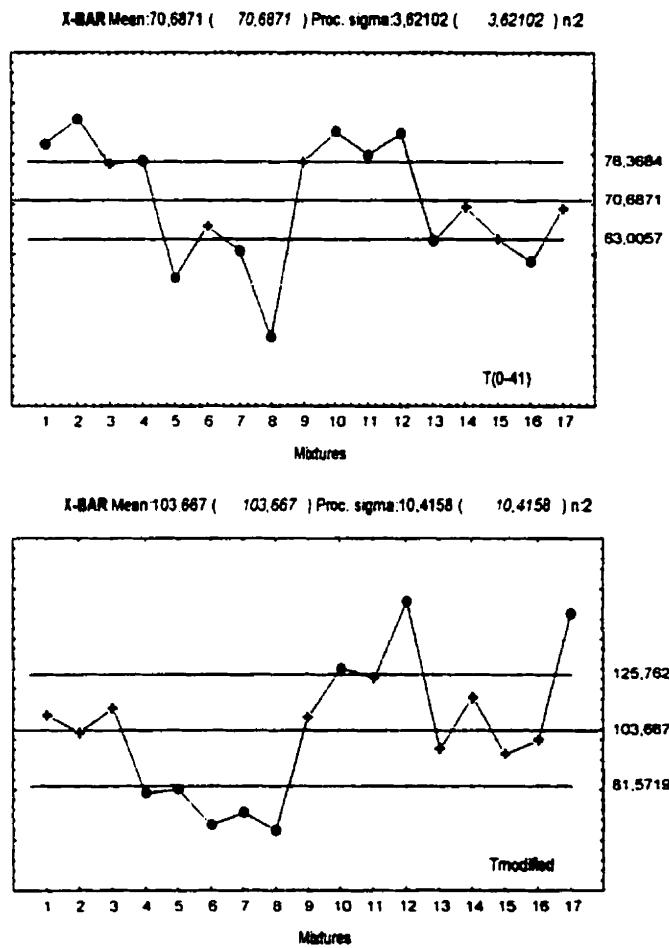
The average removal for the 17 reactors was 96 % for Cu, 69 % for Ni, and 88 % for Zn. Furthermore, results showed that around 90 % of total metal removal was completed within 17 days, which represent less than half of the entire studied period. At this time, pH was stable near  $8.07 \pm 0.16$  for all mixtures while average ORP was  $-454 \pm 15$  mV. Average final pH and ORP were  $7.9 \pm 0.1$  and  $-353 \pm 96$  mV respectively, suggesting strong sulfate-reducing conditions in all reactors.

### 3.6.3 « Statistical analysis »

#### 3.6.3.1 « Mixture comparison »

Statistical analysis was carried out using Quality Control and Multiple Regression operating modules of STATISTICA software. Among the 17 studied mixtures, the most reactive one was chosen after realizing the control charts for the dependent variables. Imposed variables with measurements to produce the X-bar charts (Fig. 3.3) were sulfate-reduction rates, either  $T_{0-41}$  or  $T_{Modified}$ , while variables with sample identifiers were the 17 mixtures. As shown in Figure 3.3, the three most reactive mixtures in terms of sulfate reduction for  $T_{0-41}$  were R<sub>2</sub> (87.0 mg/l'd), R<sub>10</sub> (84.4 mg/l'd) and R<sub>12</sub> (83.9 mg/l'd), while the least reactive was R<sub>8</sub> (43.8 mg/l'd). For  $T_{Modified}$ , the most reactive mixture was R<sub>12</sub> (154.9 mg/l'd), the least reactive being also R<sub>8</sub> (64.3 mg/l'd). Since the second calculated sulfate-reduction rate better reflects the sulfate reduction process by

excluding initial and final phases, and since R<sub>12</sub> reactor had a greater reactivity for both calculated rates, it was considered the most reactive mixture.



**Figure 3.3 : Mean values of sulfate-reduction rates (mg/l'd).**

Mixture proportions (wt %) of R<sub>12</sub> are 3 % wood chips, 30 % leaf compost, 20 % poultry manure, 0 % oxidized mine tailings, and 5 % silica sand while the constant proportion components are 37 % bacterial source, 2 % limestone and 3 % urea (Table 3.2). Among

the carbon sources tested, poultry manure ( $X_3$ ) and leaf compost ( $X_2$ ) had the highest considered percentages (eq 5 and 6), and porous support ( $X_4 + X_5$ ) had the lowest percentage according to equation 10. It should be noted that the least reactive mixture ( $R_8$ ) contains the lowest proportion of poultry manure ( $X_3$ ) tested in this experimental design.

### 3.6.3.2 « Modeling of sulfate-reduction rate »

The statistical modeling of sulfate-reduction rate must take into account the nature of the experimental space defined by equations 4 to 11. Mixture designs were modeled with first or second-degree polynomials. Because of the linear dependence between the components (eq 11), the polynomials were forced to go through the origin that is with a zero intercept. As an alternative, ratios of components were used in order to break the linear dependence (20). In this latter case, the polynomials were not subjected to have a zero intercept.

Two possibilities were considered for the modeling of sulfate-reduction rate (Y):

$$Y = \sum_{i=1}^5 \alpha_i X_i + \sum_{i \neq j} \alpha_{ij} X_i X_j \quad (12)$$

a response function with the mixture components ( $X_i$ ), where subscripts  $i, j$  indicate the particular component  $i, j = 1, 2, 3, 4, 5$ , and:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^5 \beta_i Z_i + \sum_{i=1}^5 \beta_{ii} Z_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} Z_i Z_j \quad i, j = 1, 2, 4, 5 \quad (13)$$

a response function with mixture components ratios ( $Z_i$ ), where:

$$Z_i = \frac{X_i}{X_3} \quad i = 1, 2, 4, 5 \quad (14)$$

The  $X_3$  variable was chosen as a denominator among the five variables because it varies between 10 and 20 % (eq 6), being the only one that is never zero.

These two classes of models were fitted by linear least square with STATISTICA software. The second order terms  $X_i X_j$  were not statistically significant and not needed in the model described by equation 12. A reduced first order model with  $X_i$  components only was further adjusted but again some components were not statistically significant.

*(Les résultats préliminaires de l'analyse statistique, incluant le les tableaux ANOVA résultant de la génération des modèles linaires ou quadratiques, sont présentés à l'Annexe II).* These results can be explained by the quasi linear dependence of the components induced by the linear restrictions of equations 9 and 10. As a final iteration trying to fit a second order model with the original components  $X_i$ , a forward stepwise regression was used. Forward selection starts by choosing as the one variable subset, the

independent variable that accounts for the largest amount of variation in the dependent variable, being the one having the highest simple correlation with  $Y$  (21). The second variable is chosen by seeking the maximum of the partial correlation of the remaining independent variables with the dependent variables, adjusted for the variable already chosen. Selection process stopped after three variables entered the model (*le tableau complet des résultats est présenté à l'annexe II*). The stepwise regression of  $T_{0-41}$  rate on the original variables generated the following equation:

$$Y = 35.93 + 2.205 X_3 - 0.057 X_2 X_5 + 0.065 X_3 X_5 \quad (15)$$

This predictive model has a multiple determination coefficient ( $R^2$ ) of 0.86, all regression coefficients being highly significant (*Annexe II*). According to the analysis of variance (Table 3.4), the F-criterion, which is the sum of squares due to regression over the sum of squares for error divided by the respective degrees of freedom was highly significant (62.38, p-level = 0.00000) meaning that the two groups (effects and residuals) are significantly different from each other.

**Table 3.4 : Analysis of variance for original variables model**

	Sums of Squares	df	Mean Squares	F	p-level
Regress.	4351.06	3	1450.36	62.38	0.00000
Residual	697.47	30	23.25		
Total	5048.53				

The most important variable in the model is  $X_3$ , the poultry manure. This mixture component explains 78 % of the sulfate-reduction rate variability and induces a sulfate-reduction rate increase of 2.205 for each 1 % increase of its proportion (*Annexe II*). This can be explained by the faster decomposition of poultry manure simple organic compounds. Moreover, this fresh organic carbon source contains a higher concentration of short-chain, single-carbon-bond aliphatics, which are the preferred substrate of sulfate-reducing bacteria (8).

On the opposite, the addition of the two other terms in the model ( $X_2X_5$  and  $X_3X_5$ ) increased the  $R^2$  by only 0.08 (from 0.78 to 0.86). The silica sand component ( $X_5$ ) interacts positively with poultry manure ( $X_3$ ) and negatively with leaf compost ( $X_2$ ) but its overall contribution to the model is minimal.

Although the physical support properties are important for the SRB activity (14), these research results attest the minimal influence of the tested porous supports (either oxidized tailings ( $X_4$ ) or silica sand ( $X_5$ )) on sulfate-reduction rate. Therefore, the use of oxidized mine tailings instead of silica sand could be considered in the mixture composition, because they are readily available on mining sites.

As an alternative, the fitted ratio model for  $T_{0-41}$  rate previously described by equation 13, was:

$$Y = 79.045 - 9.345 Z_1 Z_2 - 11.155 Z_2 Z_5 + 23.357 Z_5 + 5.051 Z_2 Z_4 \quad (16)$$

This equation has a slightly higher value of  $R^2$  (0.90) and an F value of 62.30 (p-level = 0.00000), all five components ( $X_1$  to  $X_5$ ) being involved through their ratios defined by equation 14 (*Annexe II*). Using a forward stepwise regression method, the first term selected ( $R^2 = 0.76$ ) was:

$$Z_1 Z_2 = \frac{X_1 X_2}{X_3^2} \quad (17)$$

which also confirms the supposition that the critical variables for sulfate-reduction rate were the three carbon sources: wood chips ( $X_1$ ), leaf compost ( $X_2$ ) and poultry manure ( $X_3$ ). Furthermore, considering this term's negative sign, the smallest its value the higher the sulfate-reduction rate. A small  $Z_1 Z_2$  value implies either a high  $X_3$  or a low  $X_1 X_2$  value. It should be noted that  $X_3$  (poultry manure) is a second-degree term, its impact on sulfate-reduction rate being therefore much more important.

In accordance with the predictive model previously generated with original variables, the addition of the other terms (involving the porous support) in this model increased the multiple determination coefficient  $R^2$  by only 0.14 (from 0.76 to 0.90).

Potential clusters of both models which are not well predicted were identified by the plot of the predicted versus observed values (Figures 3.4a and 3.4b). The two important outliers are the first replicate of mixture R<sub>8</sub> and the second replicate of mixture R<sub>3</sub>, for which the predicted T<sub>0-41</sub> values compared to observed values were 49.6 mg/l/d (compared to 35.6) and 80.0 mg/l/d (compared to 70.8) respectively for original variables model and 43.0 mg/l/d (compared to 35.6) and 82.1 mg/l/d (compared to 70.8) for the ratio variables model. This difference was allocated to poor repeatability, which was already discussed. Furthermore, a quick way to visually inspect to what extent the pattern of residuals (observed minus predicted values) follows a normal distribution was provided by the normal probability plots (not shown here) (*Annexe II*). The plots suggested that the residuals were approaching normal distribution and that the regression function was linear.

A final comparison was made between equations 15 and 16 by computing the predicted sulfate-reduction rate values for all possible combinations of X<sub>1</sub> - X<sub>5</sub> in the experimental space. Both models gave very similar results.

Figure 4a. Predicted vs. Observed Values for Original Variables Model

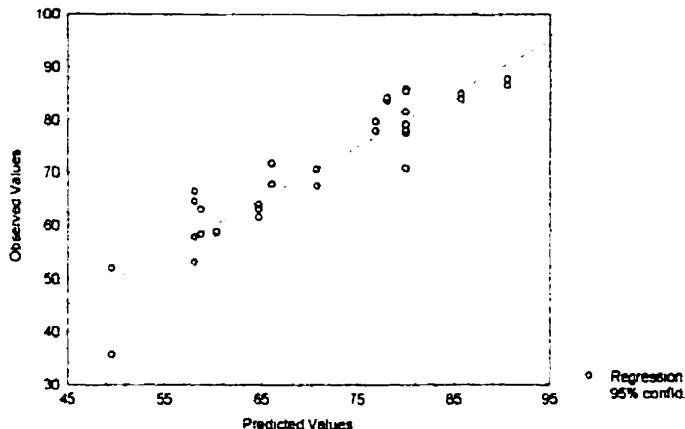
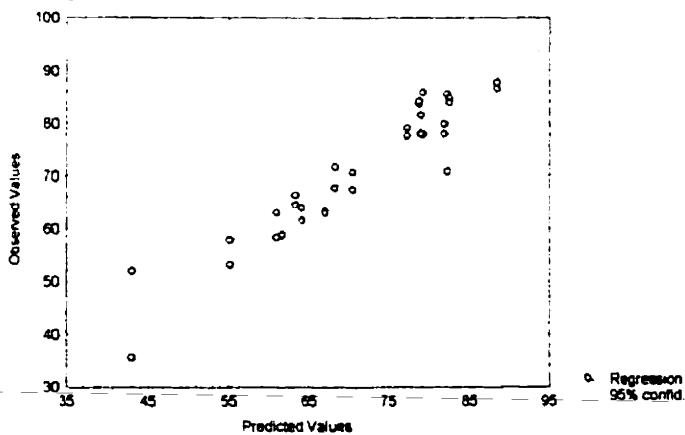


Figure 4b. Predicted vs. Observed Values for Ratio Variables Model

**Figure 3.4 : Predicted versus observed values for T<sub>0-41</sub> models.**

The regression models generated for the second calculated sulfate-reduction rate ( $T_{\text{Modified}}$ ) had less satisfactory multiple determination coefficients ( $R^2$ ) being either 0.73 for the model using original variables or 0.54 for the ratio variables model. Although these second-degree polynomial models showed a lack of fit, both were equations with

two variables, the first one sorted for the ratio variables model being also  $Z_1Z_2$  ( $R^2 = 0.35$ ), while the first term sorted for the original variables model was also  $X_3$  ( $R^2 = 0.35$ ).

In summary, the poultry manure proportion ( $X_3$ ), which is the critical variable for sulfate-reduction rate should be high, while a smaller proportion should characterize the product of the two more complex carbon sources. These statements are in accordance with the selection of  $R_{12}$  as the most reactive mixture and of  $R_8$  as the least reactive.

The sulfate-reduction rate predictive models generated in this study can be used to determine the composition of the most reactive mixture for further use in porous sulfate-reducing reactive walls.

### **3.7 « Acknowledgements »**

The authors acknowledge the financial support of the Chair partners: Alcan, Bell Canada, Canadian Pacific Railway, Cambior, Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, Elf-Aquitaine, Hydro-Québec, Petro-Canada, Natural Science and Engineering Research Council (NSERC), Solvay, and Ville de Montréal.

The authors also wish to thank Sandra Estrela for her valuable comments during the manuscript preparation.

### 3.8 « Literature cited

- (1) Kelly, M.D. *Mining and the freshwater environment*. London: Elsevier Applied Science, 1988.
- (2) Zagury G. J.; Colombano S. M.; Narasiah K. S.; Ballivy G. *Environ. Technol.* **1997**, 18, 959-973.
- (3) Waybrant, K.R.; Blowes D.W.; Ptacek C.J. *Environ Sci Technol.* **1998** 32, 1972-1979.
- (4) Peters, R. W.; Ferg J. *Hazardous waste and hazardous materials*. **1987**, 4, 325-331.
- (5) Dvorak, D.H.; Hedin R.S.; Edenborn H.M.; McIntire P. *Biotechnol. bioeng.* **1992**, 40, 609-616.
- (6) Blowes, D.W.; Ptacek C.J.; Bain J.G. *Proceedings of Conference on Mining and the environment*, Sudbury **1995**.
- (7) Hao, O. J.; Chen J. M.; Huang L.; Buglass R. L. *Critical Reviews in Environ. Sci. Technol.* **1996**, 26(1), 155-187.
- (8) Benner, S.G.; Blowes D.W.; Ptacek C.J. *Ground Water Monitoring Remediation Fall 1997*: 99-107.
- (9) Benner, S.G.; Blowes D.W.; Gould W.D.; Herbert R.B.; Ptacek C.J. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33, 2793-2799.
- (10) Kuyucak, N.; St-Germain P. *International Land Reclamation and Mine Drainage Conference*, Pittsburgh. **1994**, 303- 310.
- (11) Prasad, D.; Wai M.; Bérubé P.; Henry J.G. *Environ. technol.* **1999**, 20, 449-458.

- (12) Gerhardt, P. *Manual of methods for general microbiology*. Washington D.C.ASM Publication, 1981.
- (13) *Standard test method for sulfate reducing bacteria in water and water-formed deposit*. D4412-84, American Public Health Association, Washington D. C 1990.
- (14) Lyew D.; Sheppard J. *J. environ. qual.* 1999, 28, 1025-1030.
- (15) StatSoft, Inc. STATISTICA for Windows [Computer program manual]. Tulsa, OK: StatSoft, Inc., 2300 East 14th Street, Tulsa, OK, 1995.
- (16) *Standard methods for the examination of water and wastewater*, American Public Health Association, Washington D. C., 1998, 20<sup>th</sup> edition.
- (17) *HACH Procedure Manual DR/2010 Spectrophotometer Handbook*, 4ed, HACH Company, USA, 1998.
- (18) Waybrant, K.R.; Blowes D.W.; Ptacek C.J.; Benner S.G. In *Proceedings Mining and the environment*, Sudbury, 1995.
- (19) Montgomery, C.M. *Introduction to statistical quality control* Second edition, John Wiley & Sons, 1990.
- (20) Cornell, J.A. *Experiments with mixtures* John Wiley & Sons, New York, 1981.
- (21) Rawlings, J.O.; Pantula S.G.; Dickey D.A. *Applied regression analysis* Springer-Verlag, New York, 1998.
- (22) Weisberg S. *Applied linear regression*, 2<sup>nd</sup> edn. John Wiley & Sons, 1985.

## **CHAPITRE 4**

### **CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS**

#### **4.1 Conclusions**

Le but de ce projet était de trouver la composition optimale, en terme de réduction des sulfates, du mélange réactif qui sera utilisé dans un MRSR installé perpendiculairement à l'écoulement d'eaux souterraines contaminées par du drainage minier acide. Ce mélange a été sélectionné en réalisant une analyse statistique à partir de résultats obtenus expérimentalement sur 17 mélanges réactifs testés en réacteurs en cuvée. De plus, l'évaluation de l'influence et de la contribution quantitative de chaque composant sur la variation du taux de réduction des sulfates au moyen de deux modèles prédictifs a constitué un ajout original pour ce projet.

L'étude s'est divisée en quatre grandes parties : 1) génération du plan expérimental statistique, 2) réalisation des essais en laboratoire, 3) sélection du mélange optimal, 4) modélisation du taux de réduction des sulfates et évaluation de l'influence des composants sur la variation de ce taux.

La génération du plan expérimental statistique a permis la sélection des 17 mélanges les plus représentatifs à étudier, parmi la totalité des points de l'espace expérimental générés par les contraintes imposées. Une variation de 1% de chaque composant dans les limites imposées soit par les contraintes, soit par les marges inférieures et supérieures, entraînait

un espace expérimental qui comptait plus de 5000 points. Par conséquent, ce plan de mélange avec contraintes permettait d'explorer mathématiquement un nombre très important de possibilités en comparaison avec les recherches effectuées jusqu'à date.

La réactivité de 17 mélanges a été testée en duplicita dans des réacteurs en cuvée. Après 41 jours, les concentrations en sulfates ont diminué de 2000 et 3200 mg/l jusqu'à des valeurs comprises entre 0 et 90 mg/l, dépendamment de la composition du mélange. De plus, l'efficacité d'enlèvement des métaux était dans la gamme : Cu : 93 – 99 %, Ni : 51 – 84 % et pour Zn : 73 – 93 %.

Les designs des mélanges ont été modélisés avec des polynômes de premier et de deuxième ordre afin de déterminer l'influence et la pondération de chacun de composants sur le taux de réduction des sulfates. Les modèles ont des valeurs pour les coefficients F très significatifs soit de 62,38 ( $p = 0,00000$ ) pour la modélisation avec les variables originales ( $X_i$ ), soit de 62,30 ( $p = 0,00000$ ) pour la modélisation avec les variables ratios ( $Z_i$ ). De plus, les coefficients de détermination pour les deux modèles étaient très satisfaisants (0,86 et 0,90).

Les deux modèles ont identifié le fumier de volaille – la source de carbone la plus facilement dégradable parmi les trois sources considérées pour cette étude – comme étant le composant critique pour le taux de réduction des sulfates. Ainsi, plus sa proportion est élevée dans la composition du mélange, plus le taux augmente.

Également, une augmentation du taux de réduction des sulfates était observée lorsque le produit des deux autres sources de carbone testées ( le compost de feuille et les copeaux de bois) était petit. En ce qui concerne le support poreux rajouté aux mélanges, les résultats ont montré que le type considéré a une influence minimale sur le taux de réduction de sulfates. Ainsi, l'utilisation des résidus miniers comme support poreux devra être prise en considération pour la réalisation sur place du mélange, à cause de leur disponibilité.

Les modèles générés dans cette étude pourront être utilisés pour déterminer la composition du mélange le plus réactif lors de l'emploi de murs réactifs sulfato-réducteurs pour le traitement d'eaux souterraines contaminées par le drainage minier acide.

#### **4.2 Recommandations**

Les recommandations ci-après visent d'une part à proposer des améliorations pour la réalisation du mélange afin d'élargir le pouvoir d'interprétation des résultats, et d'autre part à apporter des suggestions pour la poursuite des travaux dans la voie ouverte par ce projet de recherche.

Le choix des composants du mélange réactif a été fait à partir des données trouvées dans la littérature, sauf pour l'urée qui était rajoutée dans la composition du mélange afin

d'augmenter la valeur du rapport C : N : P. Cependant, afin de faciliter la réalisation du plan expérimental statistique, qui contenait déjà cinq variables, ce composant n'a pas été inclus comme variable, mais rajouté sous la forme d'une proportion constante dans chaque mélange. Par conséquent, l'effet de l'ajout de ce composant sur la variation du taux de réduction des sulfates n'a pas pu être interprété. Il pourrait être intéressant de quantifier l'apport de l'urée en rajoutant différentes quantités à la composition du mélange optimal retenu.

En ce qui concerne les recherches futures, la recommandation principale concerne la longévité du traitement. Bien que les concentrations en sulfates, mesurées dans le drainage minier aient diminuées jusqu'à des valeurs inférieures à 90 mg/l au bout des 41 jours, un autre aspect important qui doit être considéré pour évaluer l'efficacité du traitement par l'implantation d'un mur réactif sulfato-réducteur est sa longévité. Ainsi, des études sur la cinétique d'enlèvement des métaux et de consommation de la matière organique du mélange réactif sont nécessaires pour évaluer l'efficacité du mélange à long terme. Également, les autres mécanismes d'enlèvement des métaux impliqués dans le procédé (précipitation, complexation, adsorption) sont à étudier.

Il sera aussi intéressant de modéliser l'enlèvement des métaux en utilisant les mêmes variables que pour la modélisation du taux de réduction des sulfates, afin de pouvoir établir une relation entre la consommation des sulfates et l'enlèvement des métaux.

En ce qui concerne l'ajustement de la perméabilité du mélange réactif afin qu'il soit compatible à l'aquifère récepteur, l'addition d'un pourcentage de gravier ou de sable doit être testée. Si jamais l'ajout d'une proportion importante de matériau granulaire doit être effectuée (comme c'est le cas dans les études réalisées jusqu'à ce jour), il sera intéressant de trouver des sources de carbone ayant des propriétés hydrodynamiques adéquates afin d'éviter d'augmenter le volume du mur réactif avec des matériaux inertes. Également, il serait souhaitable d'identifier, l'effet du changement de la conductivité hydraulique du mélange dû au compactage du milieu soit chimique (précipitation des métaux), soit physique (tassemement du milieu). De plus, l'influence de la croissance microbienne pourrait être évaluée. Des essais en colonne pourront permettre d'évaluer les changements hydrodynamiques par des analyses périodiques de conductivité hydraulique et de temps de résidence de l'effluent.

Afin d'évaluer la quantité de matière organique dissoute dans l'effluent qui pourra entraîner une détérioration de la qualité des cours d'eaux récepteurs, il faudra analyser la demande biologique en oxygène, la demande chimique en oxygène et le rapport DBO<sub>5</sub>:DCO dans l'effluent des colonnes. Il serait aussi intéressant de suivre la toxicité de l'effluent.

## RÉFÉRENCES

ASSOCIATION MINIÈRE DU QUÉBEC. (1996). Bilan environnemental: 1993-1995 (pp. 24p): Bibliothèque nationale du Québec.

BABA, F., SUZUKI, T., et SEO, M. (1995). Effects of ferrous ions on the metabolism of sulfate-reducing bacteria. Corrosion Engineering, 44, 715-724.

BENNER, S. G., BLOWES, D. W., GOULD, W. D., HERBERT, R. B., et PTACEK, C. J. (1999). Geochemistry of a permeable reactive barrier for metals and acid mine drainage. Environmental Science and Technology, 33, 2793-2799.

BENNER, S. G., BLOWES, D. W., et PTACEK, C. J. (1997). A full-scale porous reactive wall for prevention of acid mine drainage. Ground Water Monit. Remed., Fall 1997, 99-107.

BLOWES, D. W., PTACEK, C. J., BAIN, J. G., WAYBRANT, K. R., et ROBERTSON, W. D. (1995). Treatment of mine drainage water using *in situ* permeable reactive walls. Paper presented at the Mining and the environment, Sudbury.

BUSSIÈRE, B., AUBERTIN, M., et CHAPUIS, R. P. (1997). Écoulement non saturé à travers les couvertures avec effets de barrière capillaire (CEBC): modélisation physique et numérique avec application au DMA , École Polytechnique, Montréal.

CAIRNS, J., KALIN, M., et SCRIBALO, R. (1988). Microbiological aspects of organic matter in extreme acidic conditions on base metal tailings (CANMET Rep. DDS07SQ.23440-8-9051). Ottawa, ON, Canada: Energy, Mines and Resour.

CHANG, I. S., SHIN, P. K., et KIM, B. H. (2000). Biological treatment of acid mine drainage under sulphate-reducing conditions with solid waste materials as substrate. Water Research, 34(4), 1269-1277.

CHRISTENSEN, B., LAAKE, M., et LIEN, T. (1996). Treatment of acid mine water by sulfate-reducing bacteria; results from a bench scale experiment. Water Research, 30, 1617-1624

CORNELL, J. A. (1981). Experiments with mixtures. New York.

DRURY, W. J. (1999). Treatment of acid mine drainage with anaerobic solid-substrate reactors. Water Environment Research, 71(6), 1244-1250.

DVORAK, D. H., HEDIN, R. S., EDENBORN, H. M., et McINTIRE, P. (1992). Treatment of metal contaminated water using bacterial sulfate reduction: results from pilot scale reactors. Biotechnology and Bioengineering, 40, 609-616.

EGER, P., et KAPAKKO, K. (1988). Nickel and copper removal from mine drainage by natural wetland (IC9183). Pittsburgh, PA: Bureau of Mines, U.S. Dep. of the Interior.

ELLIOTT, P., RAGUSA, S., et CATCHENSIDE, D. (1998). Growth of sulfate reducing bacteria under acidic conditions in an up flow anaerobic bioreactor as a treatment system for acid mine drainage. Water Research, 32(12), 3724-3730.

EPA. (1983). Neutralization of acid mine drainage. United States Environmental Protection Agency, Environ. Res. Lab, 231.

EPA. (1985). Odor and Corrosion Control in Sanitary Sewerage Systems and Treatment Plant. Design Manual. United States Environmental Protection Agency.

EPA. (1999). Field Application of In Situ Remediation Technologies: Permeable Reactive Barriers (EPA 542-R-99-002). Washington Dc: United States Environmental Protection Agency.

GAVASKAR, A. R., GUPTA, N., SAAS, B. M., JANOSY, R. J., et O'SULLIVAN, D. (1998). Permeable Barriers for Groundwater Remediation.

GAZEA, B., ADAM, K., et KONTOPOULOS, A. (1996). A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage. Minerals Engineering, 9, 23-42.

GOUVERNEMENT DU QUÉBEC. (1988). Directive N°019. In Ministère de l'environnement (Ed.). Québec.

GOUVERNEMENT DU QUÉBEC. (2000). L'industrie minière du Québec -1999: Bibliothèque nationale du Québec.

GRAY, N. F. (1996). Field assessment of acid mine drainage contamination in surface and ground water. Environmental Geology, 27, 358-361.

HANG, R. T. (1993). Practical Handbook of Compost Engineering. Boca Raton, Florida: Lewis Publisher.

HAO, O. J., CHEN, J. M., HUANG, L., et BUGLASS, R. L. (1996). Sulfate reducing bacteria. Critical reviews in environmental science and technology, 26, 155-187.

HARD, B. C., et BABEL, F. W. (1997). Bioremediation of acid mine water using facultative methylotrophic metal tolerant sulfate reducing bacteria. Microbiology Research, 152, 65-73.

HARDY, J. A., et HAMILTON, W. A. (1981). The oxygen tolerance of sulfate -reducing bacteria isolated from North Sea waters. Cur. Microbiol., 6, 259.

KIM, A. G. (2000). Use of electric utility wastes for control of acid mine drainage. Paper presented at the The Sixth International Conference on Environmental Issues and Management of Waste in Energy and Mineral production, Calgary.

KIM, S. D., KILBANE, J. J., et CHA, D. K. (1999). Prevention of acid mine drainage by sulfate reducing bacteria: organic substrate addition to mine waste piles. Environmental Engineering Science, 16, 139-145.

KLEIMANN, R. L. P., CRERAR, D. A., et PACELLI, R. R. (1981). Biochemistry of acid mine drainage and a method to control acid formation. Mining Engineering, 300-305.

KUYUCAK, N. (1998). Mining, the environment and the treatment of mine effluents. International journal of environment and pollution, 10(2), 315-325.

KUYUCAK, N., et ST-GERMAIN, P. (1994, ). In situ treatment of acid mine drainage by sulfate reducing bacteria in open pits: scale-up experiences. Paper presented at the International Land Reclamation and Mine Drainage Conference, Pittsburgh.

LYEW, D., KNOWLES, R., et SHEPPARD, J. (1994). The biological treatment of acid mine drainage under continuous flow conditions in a reactor. Trans IChemE, 72, 42-47.

LYEW, D., et SHEPPARD, J. (1999). Sizing considerations for gravel beds treating acid mine drainage by sulfate reduction. J. Environ. Qual., **28**, 1025-1030.

LYEW, D., et SHEPPARD, J. D. (1997). Effects of physical parameters of a gravel bed on the activity of sulfate reducing bacteria in the presence of acid mine drainage. Journal of chemical technology and biotechnology, **70**, 223-230.

MCCARTNEY, D. M., et OLESZKIEWICZ, J. A. (1991). Sulfide inhibition of anaerobic degradation of lactate and acetate. Water Research, **25**, 203.

MCDONALD, M. G., et HARBAUGH, A. W. (1988). A modular three dimensional finite difference ground-water flow model: techniques of water resources investigations of the United States Geological Survey. Book 6.

MIZUNO, O., LI, Y. Y., et NOIKE, T. (1998). The behavior of sulfate reducing bacteria in acidogenic phase of anaerobic digestion. Water Research, **32**, 1626-1634.

NORDSTROM, D.K., ALPERS, C.N., PTACEK, C.J. et BLOWES, D.W. (2000) Negative pH and extremely acidic mine waters from Iron Mountain, California. Environ. Sci. Technol., **34**, 254-258

OKABE, S., NIELSEN, P. H., et CHARACKLIS, W., G. (1992). Factors affecting microbial sulfate reduction by *Desulfovibrio desulfuricans* in continuous culture: limiting nutrients and sulfide concentration. Biotechnology and Bioengineering, **40**, 725-734.

PARKES, R. J., DOWLING, N. J. E., WHITE, D. C., HERBERT, R. A., et GIBSON, G. R. (1993). Characterization of sulphate reducing bacterial population within marine and

estuarine sediments with different rates of sulphate reduction. FEMS Microbiol. Ecol., 102, 235.

PARKHUST, D. L., THORSTENSEN, D. C., et PLUMMER, L. N. (1980). PHREEQE - A computer program for geochemical calculation, Water Resources Investigation 80-96 : U.S. Geological Survey.

POSTGATE, J. R. (1984). The sulfate reducing bacteria. Cambridge.

PRASAD, D., WAI, M., BÉRUBÉ, P., et HENRY, J. G. (1999). Evaluating substrates in the biological treatment of acid mine drainage. Environmental Technology, 20, 449-458.

PREScott, HARLEY, et KLEIN. (1995). Microbiologie. Bruxelles: De Boeck-Wasmel S.a.

REIS, M. A. M., ALMEIDA, J. S., LEMOS, P. C., et CORRONDO, M. J. T. (1992). Effect of hydrogen sulfide on growth of sulfate reducing bacteria. Biotechnology and Bioengineering, 40, 593-600.

ROSE, P. D., BOSHOFF, G. A., VAN HILLE, R. P., WALLACE, L. C. M., DUNN, K. M., et DUNCAN, J. R. (1998). An integrated algal sulphate reducing high rate ponding process for the treatment of acid mine drainage wastewater. Biodegradation, 9, 247-257.

SNOEYINK, V. L., et JENKINS, D. (1980). Acid mine drainage. In J. W. a. Sons (Ed.), Water chemistry. New York.

SOLIMAN, M. M., LA MOREAUX, P. E., MENON, B. A., ASSAAD, F. A., et La MOREAUX, J. W. (1998). Environmental Hydrology. Florida: Lewis Publishers, N.Y., Boca Raton.

SRK. (1987). Report 58903, The Technology of Uranium Mill Tailings Disposal; rapport préparé pour le Programme national de recherche sur les résidus d'uranium. Énergie, Mines et Ressources, Centre canadien de la technologie des minéraux et de l'énergie. .

STARK, L. R., KOLBASH, R. L., WEBSTER, H. J., STEVENS, S. E., DIONIS, K. I., et MURPHY, E. R. (1988). The Simco wetlands: Biological patterns and performance of a wetland receiving mine drainage, Mine drainage and surface mine reclamation (pp. 332-344). Pittsburgh, PA: Bureau of Mines, U.S. Dep of the Interior.

STATSOFT INC. (1995). STATISTICA for Windows (Computer program manual). Tusla, OK.

STUMM, W., et MORGAN, J. J. (1970). Aquatic Chemistry. New York.

WAKAO, N., TAKAHASHI, T., SAKURAI, Y., et SHIOTA, H. (1979). A treatment of acid mine water using sulfate-reducing bacteria. J. Ferment. Technol., 57, 445-452.

WAKE, L. V., CHRISTOPHER, R. K., RICKARD, P. A. D., ANDERSEN, J. E., et RALPH, B. J. (1977). A thermodynamic assessment of possible substrate for sulfate reducing bacteria. Aust. J. Biol. Sci., 30, 155.

WANG, W., XU, Z., et FINCH, J. (1996). Fundamental study of an ambient temperature ferrite process in the treatment of acid mine drainage. Environmental Science and Technology, 30, 2604-2608.

WAYBRANT, K. R., BLOWES, D. W., et PTACEK, C. J. (1995a, ). Selection of reactive mixtures for the prevention of acid mine drainage using porous reactive walls. Paper presented at the Mining and the environment, Sudbury.

WAYBRANT, K. R., BLOWES, D. W., et PTACEK, C. J. (1998). Selection of reactive mixtures for use in permeable reactive walls for treatment of mine drainage. Environmental Science and Technology, 32, 1972-1979.

WAYBRANT, K. R., BLOWES, D. W., PTACEK, C. J., et BENNER , S. G. (1995b, ). A geochemical and mineralogical investigation of porous reactive walls for the prevention of acid mine drainage. Paper presented at the Mining and the environment, Sudbury.

WHITE, C., et GADD, G. M. (1996). A comparison of carbon/energy and complex nitrogen sources for bacterial sulphate-reduction: potential application to bioprecipitation of toxic metals as sulphides. Journal of Industrial Microbiology, 17, 116-123.

WIDDEL, F. (1988). Microbiology and ecology of sulfate- and sulfur reducing bacteria. In A. J. B. Zehnder (Ed.), Biology of Anaerobic Microorganisms (pp. 496-583). New York: Wiley.

ZAGURY, G. J., COLOMBANO, S. M., NARASIAH, K. S., et BALLIVY, G. (1997). Stabilisation de résidus acides miniers par des résidus alcalins d'usines de pâtes et papiers. Environmental Technology, 18, 959-973.

ZAGURY, G. J., NARASIAH, K. S., et TYAGI, R. D. (1994). Adaptation of indigenous iron-oxidizing bacteria for bioleaching of heavy metals in contaminated soils. Environmental Technology, 15, 517-530.

**ANNEXE I**  
**PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL**

---



## PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

Protocole # :P 36 A	Nombres de pages :10	
Version :10	Date :mai 1999	
Auteur(s): <u>Ioana Cocos</u>		
Approuvé par :	Signatures :	Date :
<u>Gérald Zagury</u>	<input checked="" type="checkbox"/>	
	<input type="checkbox"/>	
	<input type="checkbox"/>	

**Titre :** Choix d'un mélange réactif optimal qui sera utilisé pour le traitement du drainage minier acide au moyen d'un mur réactif sulfato-réducteur (MRSR).

**Mots clés :** DMA, bactéries sulfato-réductrices, précipitation des métaux, mélange réactif

### 1. OBJECTIF

Le but de ce protocole est de choisir le mélange réactif qui sera utilisé pour le traitement du drainage minier acide grâce à une biobarrière (MRSR). Il s'agit d'analyser l'efficacité de la consommation des sulfates, de la précipitation des métaux et de l'augmentation du pH d'un mélange réactif submergé dans une eau de drainage minier acide. Les essais seront réalisés en cuvée, dans des bocaux de verre, afin de maintenir les conditions anaérobies nécessaires pour la croissance des bactéries sulfato-réductrices, qui vont utiliser les sulfates comme accepteur d'électrons et la matière organique comme donneur d'électrons et vont précipiter les métaux en sulfures métalliques.

Les effets des différentes sources de carbone (cellulosique et organique), et des différents supports poreux (actif ou inerte) seront étudiés afin de choisir le mélange offrant les meilleures performances.

## 2. MATÉRIEL

### Matériel pour la préparation du drainage minier acide synthétique :

- balance analytique et standard de balance
- un (!) ballon jaugé de 1000 ml
- coupelle en plastique
- spatule métallique

### Matériel pour la préparation des mélanges réactifs :

- récipient en verre RYREX (1L)
- spatule métallique
- coupelle en plastique
- balance 0.00 g
- 34 bocaux de verre de 500 ml
- 34 bouchons en téflon équipé de valves Mininert
- 3 bacs en plastique

### Matériel pour l'échantillonnage :

- boîte à gants
- bonbonne d'azote (N<sub>2</sub>, grade HP+)
- seringues en plastique de 10 ml, 30 ml, et 60 ml
- aiguilles d'échantillonnage
- éthanol, eau déionisée, kimwipes pour le rinçage des aiguilles

### Matériel pour les analyses :

- pH- mètre Accumet Modèle 25
- l'électrode à pH (ORION ROSS 8175 BN), et la sonde à POR
- pipettes stériles de 1 ml et 10 ml
- micropipette de 1000 µl et de 5000 µl avec embouts de plastique

- filtres 0.45 $\mu$ m, White HAWP, 25 mm
- spectrophotomètre DR/2010, et les réactifs nécessaires pour chaque analyse ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}^2$ )
- cuvettes 25 ml

Réactifs :

- 3.9714 g sulfate de fer heptahydrate, ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) ACS
- 0.0002 g sulfate cuprique ( $\text{CuSO}_4$ ) ACS
- 0.032 g sulfate de zinc, heptahydrate ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) ACS
- 0.0035 g sulfate de nickel, hexahydrate ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ACS
- 0.0042 g sulfate de cobalt, heptahydrate ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) ACS
- 0.1445 g sulfate de manganèse, monohydrate ( $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ACS
- 1.093 g sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) ACS
- 25 ml hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$  6N)
- 648.5 g copeau de bois d'érable non traité
- 1098.5 g compost de feuilles, de la ville de Montréal
- 687 g fumier de volaille
- 52 g urée
- 142 g résidu minier oxydé
- 114 g sable propre
- 2166 g sédiment de ruisseau
- 34 g pierre à chaux ( $\text{CaCO}_3$ )

### 3. MÉTHODOLOGIE

#### 3.1 Préparation du DMA synthétique

La composition du DMA synthétique est basée sur les données réelles existantes sur le lieu d'implantation de la biobarrière, soit les suivantes (tableau 1) :

**Tableau 1 : Composition de l'eau souterraine d'un site minier**

<b>Élément</b>	<b>Concentration dans l'eau souterraine (mg/l)</b>	<b>Critères de qualité (mg/l)</b>
Fe	1.22 - 800	0.05
Cu	0.01 - 0.08	0.002-0.004
Zn	0.02 - 7.3	0.03
Ni	0.04 - 0.8	0.025-0.15
Co	0.02 - 0.89	-
Mn	0.28 - 47	0.01
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	103 - 2940	50
pH	4.2 - 7.7	6.5-8.5

Note : \* Valeurs extraites de la Directive N° 019 pour les industries minières

Pour la préparation du DMA synthétique, les quantités des sulfates de : Cu, Fe, Mn, Ni, Zn, mentionnées dans la première partie seront ajoutées dans un ballon jaugé de 1000 ml, afin d'obtenir les concentrations maximales retrouvées sur le site. Ensuite, le mélange sera dilué avec de l'eau déionisée jusqu'à 1 L.

Le pH de la solution finale sera corrigé par l'ajout d'une solution de NaOH 6N (Gray, N.F. et O'Neill, C., 1995). La solution basique sera lentement ajoutée afin de monter le pH de la solution jusqu'à 5,5 - 6.

Le DMA synthétique doit être préparé quotidiennement. Si la conservation (4°C) s'avère nécessaire, l'apparition d'un précipité sera observée, à cause de l'instabilité chimique du DMA traduite par la précipitation rapide des métaux.

### 3.2 Préparation des mélanges réactifs

Les mélanges étudiés (Tableau 2) contiennent quatre composants principaux : une source de carbone, une source de bactéries, un support poreux et un neutraliseur du pH. Les pourcentages présentés ont été choisis à partir des données existantes dans la littérature. Le plan expérimental a été réalisé à partir du logiciel Statistica.

Les essais de traitement de l'eau souterraine contaminée par le DMA seront faits en cuvée, dans des bocaux de verre de 500 ml avec des couvercles en téflon munies des valves Mininert.

Les composants seront mélangés sous la hotte chimique, à l'aide d'une spatule métallique dans un récipient en verre. La proportion de solides et de DMA dans les pots d'analyse, soit 100 g mélange / 300 ml DMA, est obtenue en sachant que le volume minimal nécessaire pour les analyses est de 275 ml, et qu'un facteur de densité de 1,5 est utilisé pour la conversion de la masse en volume.

Après la mise en place des 17 mélanges réalisés en duplicita, les bocaux seront remplis avec le DMA synthétique déoxygéné (par bullage d'N<sub>2</sub> pendant 5 minutes), puis les réacteurs seront scellés et incubés à la température ambiante (~21 ± 1°C) dans un bac en plastique, afin d'éviter les éventuelles odeurs.

**Tableau 2 : Composition des mélanges réactifs.**

	Type de mélange (%p/p)																
	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9	#10	#11	#12	#13	#14	#15	#16	#17
<b>Sources de carbone</b>																	
D. cellulosiques																	
▪ Copeau de bois	30	30	-	-	30	10	30	10	30	30	3	3	30	30	10	10	17,8
▪ Compost	-	-	30	30	10	30	10	30	3	3	30	30	10	10	30	30	17,8
D. organiques																	
▪ Fumier	20	20	20	20	10	10	10	10	20	20	20	20	13	13	13	13	15,7
<b>Nutriments</b>																	
▪ Urée	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
<b>Support poreux</b>																	
▪ Résidu minier	8	-	8	-	8	8	-	-	5	-	5	-	5	-	5	-	3,25
▪ Sable	-	8	-	8	-	-	8	8	-	5	-	5	-	5	-	5	3,25
<b>Source de bactéries</b>																	
▪ Sédiment	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37
<b>Neutraliseur de pH</b>																	
▪ Pierre à chaux	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

Note : Les poids sont exprimés en pourcentages de poids sec (wt. %).

### 3.3 Suivi des essais

#### Étapes chronologiques de l'échantillonnage :

Compte tenu que les séances d'échantillonnage diffèrent en fonction des analyses prévues, cette section décrit les soins particuliers pour chaque groupe prévu. Par ailleurs, les trois groupes des analyses sont les suivantes :

- **Groupe 1** : séances d'échantillonnage prévues pour les jours 1 et 41, qui regroupe les analyse suivantes : pH, POR, concentration en métaux, C.O.T., N.K.T., NPP, alcalinité, concentration en sulfate, en sulfure, en fer.
- **Groupe 2** : séances d'échantillonnage prévues pour les jours 5, 13, 21, et 33, qui regroupe les analyses suivantes : pH, concentration en sulfate, en fer et en sulfures.
- **Groupe 3** : séances d'échantillonnage prévues pour les jours 9 et 25, qui regroupe les analyses

suivantes : pH, POR, C.O.T., concentration en métaux, en sulfates et en fer.

#### L'échantillonnage du groupe 1 :

- 1.0 Déposer dans la boîte à gants le pH-mètre avec les électrodes à pH et à POR, les premiers six réacteurs, six seringues d'échantillonnage en plastique de 60 ml, six seringues d'échantillonnage de 30 ml, trois aiguilles d'échantillonnage et six tubes de 50 ml à centrifugeuse avec leurs bouchons ;
- 2.0 Fermer la boîte à gants et ouvrir le détendeur de la bonbonne d'azote ;
- 3.0 Ouvrir le premier pot et prélever 83 ml à l'aide de deux seringues en plastique de 60 ml et 30 ml ;
- 4.0 Mettre 12 ml dans le tube à centrifugeuse et bien fermer son bouchon ;
- 5.0 Continuer la procédure pour les autres cinq réacteurs ;
- 6.0 Arrêter le détendeur de la bonbonne d'azote ;
- 7.0 Ouvrir la boîte à gants et sortir les réacteurs, et les seringues d'échantillonnage ;
- 8.0 Fermer la boîte à gants, ouvrir les tubes à centrifugeuse identifiés R1.1 et R2.1, et commencer l'analyse du POR et pH. La procédure sera répétée pour tous les autres réacteurs, en notant les valeurs dans le cahier du laboratoire ;
- 9.0 Ouvrir la boîte à gants et sortir les tubes à centrifugeuse et le pH-mètre ;
- 10.0 Centrifuger les tubes pendant 15 minutes à la température de la pièce à une vitesse de 7000 rot/min. ;
- 11.0 Filtrer le surnageant à l'aide des filtres 0.45µm dans des vials en plastique de 7 ml ;
- 12.0 Préparer les cuvettes pour l'analyse de la concentration en sulfates, sulfures, et en fer à l'aide du spectrophotomètre DR/2010. Pour chaque analyse, l'échantillon doit être diluer avec l'eau déionisée afin d'être dans la gamme de linéarité prévue :  $\text{SO}_4^{2-}$  0-70 mg/l,  $\text{S}^{2-}$  0-0.6 mg/l,  $\text{Fe}^{2+}$  0-5 mg/l. De plus, la longueur d'onde doit être ajustée pour chaque type d'analyse, soit 450 pour  $\text{SO}_4^{2-}$ , 665 pour  $\text{S}^{2-}$ , 510 pour  $\text{Fe}^{2+}$ . Noter dans le cahier de laboratoire l'absorbance indiquée par l'appareil et calculer la concentration d'échantillon en utilisant les courbes de calibration antérieurement tracées.
- 13.0 Préparer les bouteilles pour les analyses de COT et NKT, en transvidant 70 ml de la solution nonfiltrée ;

*Note :* Répéter les étapes 1.0 – 13.0 pour les autres six réacteurs (duplicata). Pour cette deuxième série d'analyse, le volume prélevé est de 93 ml, la différence de 10 ml étant nécessaire pour le décompte bactérien réalisé conforme le protocole PE-28A.

#### L'échantillonnage du groupe 2 :

- 1.0 Déposer dans la boîte à gants six réacteurs, six seringues de 5 ml en plastique, deux aiguilles d'échantillonnage, et pour le rinçage des aiguilles : une boîte de Kimwipes un becher avec de l'eau déionisée et un becher avec de l'éthanol.
- 2.0 Fermer la boîte à gants et ouvrir le détendeur de la bonbonne d'azote ;
- 3.0 Mettre les valves Mininert en position ouverte, percer le septum avec l'aiguille, et prélever 2 ml de solution dans la première seringue ;
- 4.0 Changer la seringue, et bien rincer l'aiguille avec de l'eau déionisée et éthanol ;

- 5.0 Continuer le prélèvement jusqu'au dernier réacteur ;
- 14.0 Arrêter le détendeur de la bonbonne d'azote ;
- 6.0 Ouvrir la boîte à gants et sortir les réacteurs et les seringues d'échantillonnage ;
- 7.0 Transvider le contenu des seringues dans des fioles de 2 ml, et mesurer le pH de la solution ;
- 8.0 Centrifuger les fioles et filtrer le surnageant à l'aide des filtres de 0.45 µm ;
- 9.0 Mesurer la concentration en sulfate, en sulfure et en fer à l'aide du spectrophotomètre DR/2010.

*Note :* répéter les étapes 1.0 – 9.0 pour les autres six réacteurs (duplicata).

#### L'échantillonnage du groupe 3 :

- 1.0 Déposer dans la boîte à gants le pH-mètre avec les électrodes à pH et à POR, six réacteurs, six seringues de 30 ml en plastique et six tubes de 50 ml à centrifugeuse avec leurs bouchons ;
- 2.0 Fermer la boîte à gants et ouvrir le détendeur de la bonbonne d'azote ;
- 3.0 Ouvrir le premier réacteur et prélever 29 ml dans une seringue. Transvider 9 ml dans le tube à centrifugeuse et bien fermer le bouchon ;
- 4.0 Continuer cette opération jusqu'au dernier réacteur ;
- 5.0 Arrêter le détendeur de la bonbonne d'azote ;
- 6.0 Ouvrir la boîte à gants et sortir les réacteurs, et les seringues d'échantillonnage ;
- 7.0 Fermer la boîte à gants, ouvrir les tubes à centrifugeuse identifiés R1.1 et R2.1, et commencer l'analyse du POR et pH. La procédure sera répétée pour tous les autres réacteurs, en notant les valeurs dans le cahier du laboratoire ;
- 8.0 Ouvrir la boîte à gants et sortir les tubes à centrifugeuse et le pH-mètre ;
- 9.0 Centrifuger les tubes pendant 15 minutes à la température de la pièce à une vitesse de 7000 rot/min ;
- 10.0 Filtrer le surnageant à l'aide des filtres 0.45µm dans des vials en plastique de 7 ml ;
- 11.0 Mesurer la concentration en sulfate, en sulfure et en fer à l'aide du spectrophotomètre DR/2010.

Les analyses à effectuer et la fréquence sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau 3 : Paramètres à analyser et données d'échantillonnage.

	Volume à prélever	Préservation	Temps de conservation	Méthode d'analyse	Fréquence
<b>pH</b>	4 ml	-	A.I. <sup>(3)</sup>	Électrode ORION ROSS 8175 BN	Chaque 4 jours
<b>POR</b>	4 ml	-	A.I. <sup>(3)</sup>	Électrode ACCUMET 13.620.82	Chaque 8 jours
<b>Azote Kjeldahl<sup>(1)</sup></b>	50 ml	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH<2	28 jours, 4°C		Au début et à la fin des expériences.
<b>COT<sup>(0)</sup></b>	20 ml	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH<2	28 jours, 4°C	5310C (Standard Methods)	Chaque 8 jours
<b>Alcalinité</b>	4 ml	-	A.I. <sup>(3)</sup>	Titration potentiométrique	Au début et à la fin des expériences.
<b>Métaux</b>	Ni Cu Zn	8 ml	- - -	6 mois, 4°C 6 mois, 4°C 6 mois, 4°C	(AA/ICP) <sup>(4)</sup> (AA/ICP) (AA/ICP)
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	400 µl	-	A.I. <sup>(3)</sup>	Spectrophotomètre	Chaque 4 jours
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	200 µl (0-70 mg/l)	-	28 jours, 4°C	Spectrophotomètre HACH, et HPLC	Chaque 4 jours
<b>Sulfures</b>	100 µl (0-0.6 mg/l)	-	A.I. <sup>(3)</sup>	Spectrophotomètre	Chaque 4 jours
<b>NPP</b>	10 ml	-	A.I. <sup>(3)</sup>	PE 28-A	Jours 1 ; 15 ; 41

Note : 1 - Analyses faites par un laboratoire externe ; 2 - P= plastique, V= verre ; 3 - A.I.= Analyse immédiate ; 4 - Absorption atomique

Après incubation (d'une durée prévue d'environ 34 jours), le mélange montrant le meilleur taux de consommation des sulfates sera sélectionné. De plus, les autres paramètres qui vont influencer le choix du meilleur mélange seront le contenu en matière organique (traduit par la concentration en C.O.T.), et le rapport C:N.

#### 4. RÉFÉRENCE(S)

- BLOWES, D. W., PTACEK C.J., BAIN, J.G., WAYBRANT,K.R., et ROBERTSON, W.D. (1995). Treatment of mine drainage water using in situ permeable reactive walls. Mining and the environment, Sudbury, Ontario.
- GRAY, N.F., et O'NEILL, C, (1995). "Artificial acid mine drainage for use in laboratory simulation studies" Fresenius Envir Bull (4) Birkhauser Verlag, Basel/Switzerland, 481-484
- KUYUCAK, N., ST-GERMAIN, P. (1994). In situ treatment of acidic mine drainage by sulphate reducing bacteria in open pits: scale-up experiences. International land reclamation and mine drainage conference and third international conference on the abatement of acidic drainage, Pittsburgh.
- LYEW, D., SHEPPARD J.D.(1997). Effects of physical parameters of a gravel bed on the activity of sulfate reducing bacteria in the presence of acid mine drainage. Journal of chemical technology and biotechnology, 70, 223-230.
- PERRY, K. A. (1995). Sulfate reducing bacteria and immobilization of metals. Marine georesources and geotechnology 13, 33-39.
- WAYBRANT, K. R., BLOWES, D. W. et PTACEK, C.J. (1998). Selection of reactive mixtures for use in permeable reactive walls for treatment of mine drainage. Environmental science and technology, 32, 1972-1979.
- WAYBRANT, K. R., BLOWES, D. W. et PTACEK, C.J. (1995). A geochemical and mineralogical investigation of porous reactive walls for the prevention of acid mine drainage. Proceedings of Sudbury '95 - Mining and the environment

#### 5. RECOMMANDATION(S)

#### 6. ANNEXE(S)

#### MODIFICATION

Pendant la période d'échantillonnage les modifications suivantes ont survenues:

- Les analyses pour la détermination de la concentration en sulfures ont commencé après 33 jours, à cause du volume nécessaire d'échantillon (25 ml). La première série de valeurs enregistrées est en moyenne autour de 4.05 mg/l.
- Pour les analyses de métaux, la lecture du jour 9 est annulée, parce que les données sont non-disponibles. De plus, la première série d'échantillons (jour 1) a été filtrée et analysée après environ un mois de la date de prélèvement. Pendant cette période, les vials contenant la solution ont été gardés dans la chambre froide à 4°C.

- La durée totale des analyses était prévue pour 33 jours et l'échantillonnage chaque 4 jour. En effet, à partir du jour 25 les étapes d'échantillonnage ont été espacées chaque 8 jours, ce qui a eu comme résultat l'augmentation de la durée totale des analyses à 41 jours.

## **ANNEXE II**

### **RÉSULTATS SUPPLÉMENTAIRES DE L'ANALYSE STATISTIQUE**

---

Modélisation du taux de réduction des sulfates ( $T_{0-41}$ ) avec les variables originales ( $X_i$ ); modèle de second ordre, ajusté par régression multiple.

**R-sqr=.8832; Adj:.8248**

	Coeff.	Std Err.	t(22)	p	-95% Cnf Limit	+95% Cnf Limit
(A)X1	0.81	0.61	1.33	0.1961	-0.45	2.07
(B)X2	0.71	0.59	1.21	0.2387	-0.51	1.92
<b>(C)X3</b>	<b>3.30</b>	<b>0.82</b>	<b>4.05</b>	<b>0.0005</b>	<b>1.61</b>	<b>4.99</b>
(D)X4	16.19	10.97	1.47	0.1544	-6.57	38.94
(E)X5	1.11	4.95	0.22	0.8245	-9.16	11.38
AB	-0.01	0.03	-0.31	0.762	-0.06	0.05
AC	-0.01	0.02	-0.59	0.5594	-0.05	0.03
AD	-0.30	0.25	-1.18	0.2501	-0.83	0.23
AE	-0.02	0.16	-0.10	0.9186	-0.34	0.31
BD	-0.30	0.25	-1.20	0.2448	-0.83	0.22
BE	-0.08	0.16	-0.52	0.6112	-0.40	0.24
CD	-0.39	0.21	-1.90	0.0711	-0.82	0.04

**Note :** La fiabilité des relations entre variables peut être estimée quantitativement à l'aide de  $t(22)$  à un niveau de confiance  $p\text{-level}$  (importance statistique, « statistical significance »). Ce paramètre indique la probabilité d'erreur impliquée dans l'acceptation des résultats comme valides. Ainsi, plus sa valeur est grande, moins la fiabilité des relations entre variables peut être jugée avec confiance (StatSoft Inc, 1995)

Modélisation du taux  $T_{0-1}$  avec les variables originales ( $X_i$ ); modèle de premier ordre  
ajusté par régression multiple.

**R-sqr=.7957; Adj.:7675**

					-95 %	+95 %
	Coeff.	Std. Err.	t(29)	p	Cnt.Limt	Cnt.Limt
<b>X1</b>	0.60	0.12	4.93	<b>3E-05</b>	0.35	0.85
<b>X2</b>	0.46	0.12	3.78	<b>0.0007</b>	0.21	0.71
<b>X3</b>	3.06	0.18	16.71	<b>2E-16</b>	2.68	3.43
X4	0.59	0.65	0.91	0.3692	-0.73	1.91
X5	0.53	0.65	0.82	0.417	-0.79	1.85

Modélisation du taux  $T_{0-41}$  avec des variables indépendantes  $X_1-X_5$ , régression globale

	SS Effect	df Effect	MS Effect	SS Error	df Error	MS Error	F	p	R-Sqr	R-Sqr Adjusted
Linear	4017.12	4.00	1004.28	1031.41	29.00	35.57	28.24	0.00	0.80	0.77
Quadratic	441.62	7.00	63.09	589.80	22.00	26.81	2.35	0.06	0.88	0.82
Total Adjusted	5048.53	33.00	152.99							

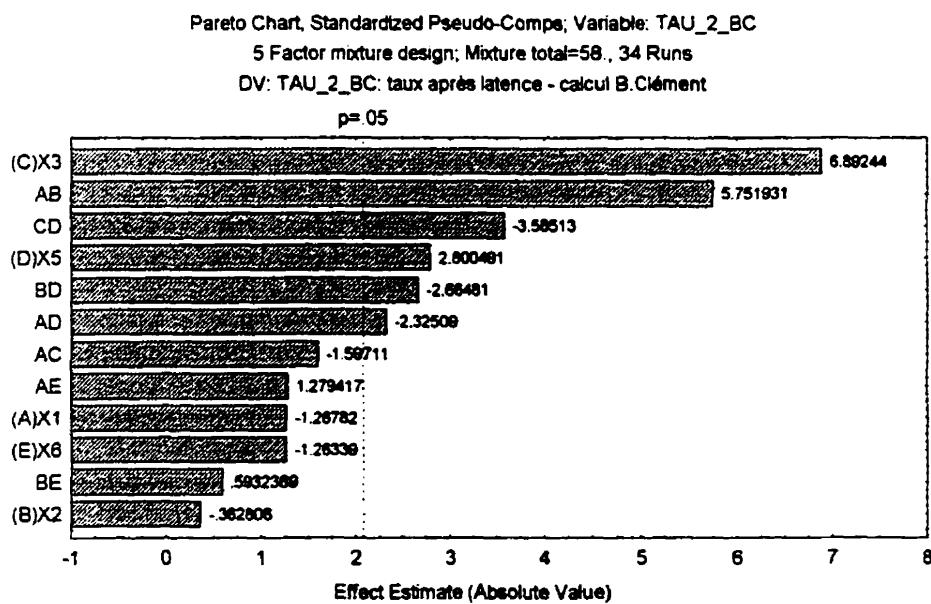
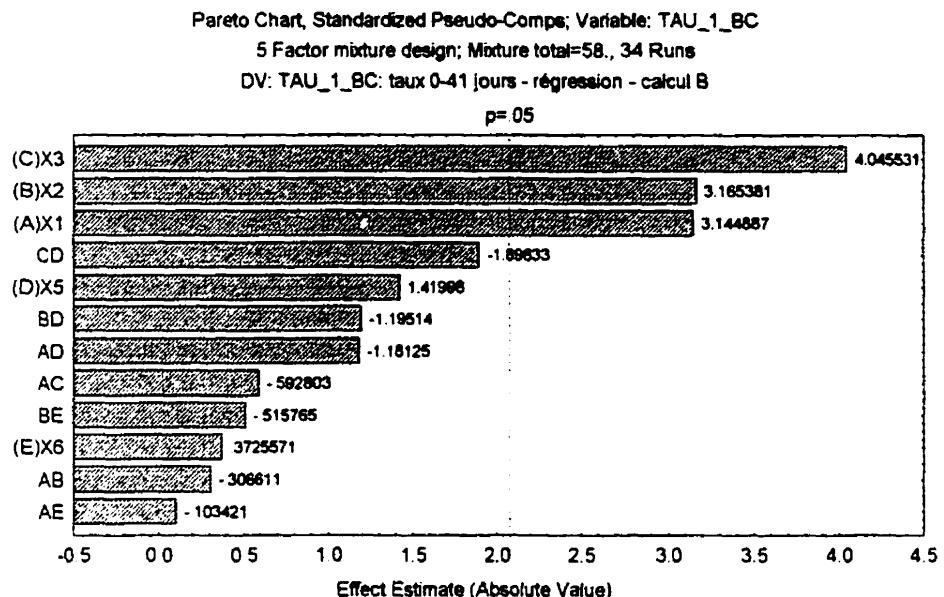
	SS	df	MS	F	p
Model	4458.74	11.00	405.34	15.12	0.00
Total Error	589.80	22.00	26.81		
Lack of Fit	268.10	5.00	53.62	2.83	0.05
Pure Error	321.69	17.00	18.92		
Total Adjust	5048.53	33.00	152.99		

Modélisation du  $T_{\text{Modifié}}$  avec les variables  $X_1-X_5$ , régression globale

	SS Effect	df Effect	MS Effect	SS Error	df Error	MS Error	F	p	R-Sqr	R-Sqr Adjusted
Linear	13777.30	4.00	3444.33	11380.98	29.00	392.45	8.78	0.00	0.55	0.49
Quadratic	8053.44	7.00	1150.49	3327.54	22.00	151.25	7.61	0.00	0.87	0.80
Total Adjusted	25158.29	33.00	762.37							

	SS	df	MS	F	p
Model	21830.74	11.00	1984.61	13.12	0.00
Total Error	3327.54	22.00	151.25		
Lack of Fit	1163.95	5.00	232.79	1.83	0.16
Pure Error	2163.60	17.00	127.27		
Total Adjust	25158.29	33.00	762.37		

### Diagrammes de Pareto pour les deux taux considérés (modèle quadratique)



Régression Stepwise pour le taux T<sub>0-41</sub>; variables originales (X<sub>1</sub>-X<sub>5</sub>)

	Step +in/out	Multiple R	Multiple R-square	R-square change	F-to entr/rem	p-level	Variables included
X3	1.00	0.88	0.78	0.78	111.33	0.00	1.00
X2X5	2.00	0.90	0.81	0.04	6.33	0.02	2.00
X3X5	3.00	0.93	0.86	0.05	10.26	0.00	3.00

	BETA ofBETA	St Err. ofBETA	B ofB	St Err. (30)	p-level	
Intercpt			35.93	3.39	10.60	0.00
X3	0.77	0.07	2.20	0.21	10.41	0.00
X2X5	-0.38	0.09	-0.06	0.01	-4.26	0.00
X3X5	0.30	0.09	0.07	0.02	3.20	0.00

Variables ratios :

	Step +in/out	Multiple R	Multiple R-square	R-square change	F-to entr/rem	p-level	Variables included
Z1Z2	1	0.87	0.76	0.76	101.60	0.00	1
Z2Z5	2	0.91	0.82	0.06	11.12	0.00	2
Z5	3	0.93	0.87	0.05	10.91	0.00	3
Z2Z4	4	0.95	0.90	0.03	6.96	0.01	4

	BETA ofBETA	St Err. ofBETA	B ofB	St Err. (29)	p-level	
Intercpt			79.09	1.29	61.31	0.00
Z1Z2	-0.91	0.09	-9.34	0.93	-10.06	0.00
Z2Z5	-0.54	0.11	-11.16	2.16	-5.16	0.00
Z5	0.50	0.11	23.36	5.26	4.44	0.00
Z2Z4	0.25	0.09	5.05	1.91	2.64	0.01

Diagramme de résidus pour le T<sub>0-41</sub> avec des variables originales et ratios

