

Tratamiento pasivo de aguas ácidas de mina con alta concentración de metales

Carlos Ayora¹, Manuel A. Caraballo², Francisco Macías³, Tobias W. Rötting⁴, Jesús Carrera¹ y José-Miguel Nieto³

¹ Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua, CSIC, Jordi Girona 18, 08024 Barcelona

² Dept. of Geosciences, Virginia Tech Blacksburg VA 24061, USA

³ Dpto. de Geología, Universidad de Huelva, Campus El Carmen, 21071 Huelva, España

⁴ Dpto. de Ingeniería del Terreno, UPC, Jordi Girona 1-3, 08024 Barcelona a.

Mail de contacto: caigeo@idaea.csic.es

RESUMEN

La Faja Pirítica Ibérica contiene alrededor de un centenar de focos de generación de drenaje ácido de mina (AMD). Los sistemas tradicionales de tratamiento pasivo son ineficientes para este tipo de AMD, ya que debido a su alta acidez y concentración de metales, tiene lugar una abundante precipitación de sólidos. Como consecuencia se produce una colmatación de la porosidad y/o un recubrimiento muy rápido de los granos de reactivo. Para resolver este problema se ha desarrollado un material reactivo nuevo consistente en una mezcla de arena de caliza y virutas de madera. El pequeño tamaño de los granos produce la disolución rápida antes de su recubrimiento. La alta porosidad de la viruta retrasa la colmatación de los poros. La disolución de calcita eleva el pH hasta valores de 6.5 y los hidróxidos de los metales trivalentes (Al, Fe(III)) precipitan, pero no consigue una remoción completa de los metales divalentes. La magnesia cáustica (MgO) mantiene el pH entre 8.5 y 10, permitiendo la eliminación completa de metales divalentes.

Palabras clave: Agua de mina, tratamiento pasivo. Substrato alcalino disperso, caliza, magnesia cáustica

ABSTRACT

The Iberian Pyrite Belt (IPB) contains about one hundred abandoned sources of acid mine drainage (AMD). Traditional remediation systems are inefficient to treat the IPB mine waters. Due to their high acidity and metal loads, large amount of solids precipitate and clogging of porosity or passivation (coating) of the reactive grains quickly occurs. A mixture of fine-grained limestone sand and wood shavings was developed to overcome these problems. The small grains provide a large reactive surface and dissolve almost completely before they get coated. The high porosity retards clogging. Calcite dissolution only raises pH to values around 6.5, at which the hydroxides of trivalent metals (Al, Fe) precipitate, but it is not high enough to remove divalent metals. Caustic magnesia (MgO) buffers the solution pH between 8.5 and 10, and is very efficient to remove divalent metals from the water previously treated with calcite.

Keywords: Mine water, passive treatment, disperse alkaline substrate, limestone, caustic magnesia

Introducción

La meteorización de los sulfuros produce drenajes extremadamente ácidos que contienen altos niveles de sulfatos, hierro y otros metales y metaloides (Al, Cu, Pb, Zn, As, Cd, etc...) denominados drenajes ácidos de minas (AMD). Estos drenajes constituyen uno de los principales problemas medioambientales asociados a la explotación de sulfuros, y pueden causar graves problemas ecológicos y de salud pública. La Franja Pirítica Ibérica (FPI) situada al suroeste de la Península Ibérica, con unas reservas estimadas de 1700 t (Sáez et al., 1999), es una de las mayores anomalías

mundiales de sulfuros masivos. La explotación minera de la FPI a lo largo de milenios (Nocete et al, 2005) ha acumulado grandes cantidades de residuos en la zona. La gran cantidad de residuos y de galerías expuestas a la intemperie, así como la ausencia de rocas carbonatadas en la zona han generado una proliferación de AMD que degradan seriamente dos de las principales cuencas de la provincia de Huelva, las de los ríos Odiel y Tinto. Sarmiento et al. (2009) han estimado que la carga transportada por los dos ríos representa el 3% del flujo global de Cu y el 15% del de Zn.

El río Tinto es una zona protegida por contener formas de vida extremófilas. En

cambio, la cuenca del Odiel es más extensa, su caudal es diez veces mayor que la del río Tinto y se utiliza para la agricultura. Se ha previsto la construcción de un embalse en Alcolea en la confluencia de los ríos Odiel y Oraque, que tendría que suministrar agua para regar 20.000 ha, así como para abastecer a 20 poblaciones, con un coste estimado de unos 200 M€. Este embalse estaría ubicado por debajo de la confluencia de los ríos Odiel y Oraque, fuertemente contaminados ambos por drenajes ácidos de minas (Figura 1). Sin embargo, Olias et al., 2007, en una estimación inicial consideran que, sin tratamiento, las aguas de este embalse serían ácidas, contendrían niveles altos de aluminio y otros elementos tóxicos y no serían aptas para los usos previstos a no ser que se aplicara un ambicioso plan de remediación. La mayoría de las fuentes contaminantes de AMD en la cuenca del Odiel (escombreras, cortas, galerías) están abandonadas y la dispersión y el abandono de estas fuentes de contaminación a largo plazo requieren soluciones sostenibles y prolongadas. Además, no resulta viable tratar grandes volúmenes de agua (p. e. de los ríos). Por tanto, la solución al problema hay que buscarla en la instalación de tratamientos pasivos en el lugar donde se originan los contaminantes.

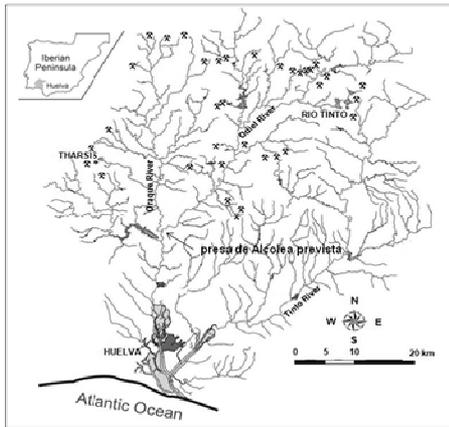


Figura 1.- Red fluvial y principales minas de la Cuenca del río Odiel

El objetivo de este artículo es describir las experiencias en remediación pasiva que se han llevado a cabo en la cuenca del Odiel a lo largo de los últimos diez años. El artículo incluye la aplicación de tratamientos convencionales y la discusión de las razones de su fracaso. Después se proponen algunas alternativas para tratar los problemas específicos de las aguas de

mina de la FPI, y se describen los ensayos con los que se han obtenido mejores resultados.

Tratamientos pasivos convencionales

Los sistemas de remediación pasiva mejoran la calidad del agua utilizando únicamente fuentes energéticas naturales accesibles (el flujo natural del agua) y están diseñados para necesitar poco (aunque regular) mantenimiento para funcionar mientras dura su vida útil (PIRAMID Consortium, 2003). Es importante tener en cuenta que el sustrato de relleno de utilizado en estos sistemas debe ser: 1) permeable, para facilitar el paso del agua, 2) reactivo, para permitir la interacción completa con el AMD durante el tiempo que el agua permanece para cada sistema específico, y 3) que no tenga un coste elevado.

En los últimos treinta años se han diseñado diversos sistemas para el tratamiento pasivo in-situ de AMD en distritos mineros de carbón. Entre ellos, la construcción de humedales es el más utilizado. Los humedales anaeróbicos (AnW) están constituidos por un sustrato (≥ 0.3 m) compuesto por diversos tipos de materia orgánica, principalmente compost o estiércol. Estos sustratos contienen bacterias que promueven la reducción de los sulfatos, lo cual genera alcalinidad y precipita los metales contaminantes como sulfuros (Walton-Day, 1999). En los humedales, la mayor parte del flujo es superficial y oxigenado, pero el flujo hiporréico y la difusión en el sustrato promueven un ambiente reductor que transforma los solutos. El resultado es una reducción parcial del sulfato y la producción de alcalinidad. Sin embargo, el gran problema de estos humedales es su gran demanda de superficie, mientras que en la FPI los valles son estrechos y profundos. Otro sistema muy utilizado, que requiere menor superficie es el drenaje anóxico de caliza (ALD), consistente en una capa de caliza enterrada cuya disolución genera alcalinidad (Hedin et al., 1994). El aislamiento de la atmósfera mantiene el Fe y el Mn en estado reducido, y evita la precipitación de sus óxidos dentro del sistema. La oxidación del Fe (II) y el Mn(II) y la precipitación de sus óxidos se produce aguas abajo del sistema a expensas de la alcalinidad disuelta. Los principales problemas de los ALD surgen de las fases precipitadas. Así cuando el flujo de AMD que contiene O_2 , Fe(III) y/o Al, circula a través se produce la precipitación: 1) en la superficie de los granos de caliza produciendo la "pasivación" o pérdida de reactividad y 2) en los poros produciendo 'colmatación' o pérdida de

permeabilidad (Watzlaf et al., 2002; Cravotta, 2003). Para solucionar estos problemas se idearon los sistemas reductores productores de alcalinidad (RAPS) (Kepler and McCleary, 1994). Esencialmente un RAPS es un ALD recubierto por una capa de materia orgánica (compost, estiércol,...etc), que consume el O_2 disuelto y reduce el Fe(III) a Fe (II). Aunque originalmente no se había previsto en el diseño de los RAPS, se puede obtener una fuente adicional de alcalinidad mediante la reducción bacteriana del sulfato en la capa de materia orgánica. También, en la capa orgánica, se puede generar H_2S y la subsecuente precipitación de sulfuros metálicos insolubles. Este proceso depende sobre todo del tiempo de permanencia del agua en el sistema y no se tiene generalmente en cuenta en el diseño de los RAPS convencionales. Con estos sistemas se fuerza que todo el flujo de agua tenga que atravesar ambas capas, la orgánica y la de caliza, y su eficiencia mejora mucho respecto a los AnW, así como también disminuye la superficie necesaria.

La mayoría de experiencias que se han descrito anteriormente en relación a la remediación pasiva de aguas de minas, fueron diseñadas para funcionar en minas de carbón (Hedin et al., 1994; Rees et al., 2001; Younger et al., 2002; Ziemkiewicz et al., 2003; Watzlaf et al., 2004). La concentración de piritas presente en las escombreras y galerías de carbón es mucho menor que la que hay en los yacimientos de piritas masivos. Por lo tanto, los sistemas de tratamiento convencionales diseñados para los drenajes de minas de carbón generalmente tratan aguas con una acidez total de uno o dos órdenes de magnitud inferiores que las que se obtienen en la FPI (Figura 2). Por lo tanto, cuando aplicamos estos tratamientos convencionales a estas concentraciones de metales tan elevadas, se pierde rápidamente reactividad y permeabilidad del medio reactivo debido a la gran acumulación de precipitados alrededor de los granos de caliza y en los poros. Como consecuencia, solo se consume una pequeña parte del material reactivo antes que se produzca la pasivación o la colmatación. Así, los tratamientos construidos por la Agencia del Medio Ambiente de Andalucía en 1993 resultaron ineficientes. El diseño de estos sistemas, que eran similares a los ALD, consistieron en unos fragmentos del tamaño grava de caliza rellenando pozos y galería. Se obtenían buenos resultados durante los primeros meses, pero pronto acababan perdiendo reactividad a causa de las

precipitaciones de óxidos de hierro recubriendo los fragmentos de caliza (Lopez-Fernandez et al., 2003) En realidad, los valores de acidez de las aguas con DAM de la cuenca del Odiel están muy por encima del umbral del 2 mg/L Fe(III) y Al recomendado para el tratamiento con ALD (Younger et al, 2002).

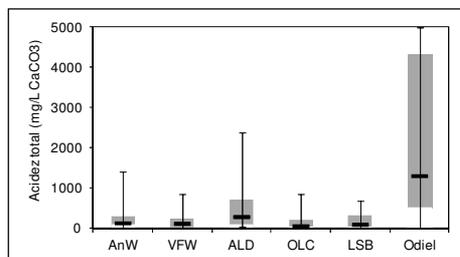


Figura 2.- Carga de acidez de los AMD de la cuenca del Odiel comparada con los drenajes de minas de carbón tratados mediante sistemas convencionales (datos de Ziemkiewicz et al., 2003).

Tratamiento pasivo de AMD con alta acidez

En todos los tratamientos pasivos de AMD se aprecian propiedades contradictorias referentes al tamaño de grano de reactivo: 1) los granos gruesos, tamaño grava, implican una mayor conductividad hidráulica y también poros grandes para contener los precipitados, pero menor superficie agua-sólido, menor reactividad y además se recubren de precipitados impidiendo su disolución posterior (pasivación); 2) los granos finos, tamaño arena gruesa o menor, presentan mayor superficie y reactividad, pero menor conductividad hidráulica y poros pequeños donde alojar precipitados, y por lo tanto su colmatación temprana. Este dilema es mucho más acusado en las aguas con alta acidez y contenido en metales.

El Substrato Alcalino Disperso (DAS) fue ideado para solventar este aparente dilema sobre el tamaño de grano (Rötting et al., 2008a). Consiste en un reactivo de grano fino y alcalino (generalmente caliza) mezclado con un material inerte de grano grueso (generalmente virutas de madera), de manera que la superficie de esta matriz inerte está cubierta por el reactivo (Figura 3). El pequeño tamaño del material alcalino proporciona una mayor superficie reactiva que la que tendría la misma cantidad de material grueso, incrementando la disolución. También se puede disolver una mayor cantidad de cada grano antes de que el precipitado forme una gruesa costra sobre él, impidiendo que siga disolviéndose (pasivación). De esta manera se

umenta la efectividad del reactivo consumido, que llega a consumirse en su práctica totalidad. Por otra parte, las partículas gruesas de la matriz inerte originan poros grandes y alta permeabilidad y separan individualmente los granos reactivos, así que los precipitados no encuentran grandes espacios entre los granos, con lo cual se retrasan los problemas de colmatación.



Figura 3.- Tratamiento pasivo en Mina Esperanza: material reactivo y laguna de infiltración en funcionamiento

Se han realizado varios experimentos en columnas para comprobar la reactividad y la conductividad hidráulica del DAS (Rötting et al., 2008a). Posteriormente se ha probado la mezcla de DAS en una prueba piloto, a escala, en tanques de 3 m³ (Rötting et al., 2008b), y finalmente se ha experimentado el sistema a escala real (Mina Esperanza, Caraballo et al., 2011). Aquí solo se describe brevemente el funcionamiento de la prueba a escala real. El tratamiento pasivo de Mina Esperanza estuvo activo desde marzo de 2007 hasta septiembre de 2008. El tanque reactivo, de 120 m² de superficie y 4 m de profundidad, se llenó con una capa de 2,5 m de profundidad de DAS-caliza (porosidad 50%). El flujo de agua a través del material reactivo se produjo por gravedad desde la superficie hasta el fondo de donde emergió mediante un pozo colector (sifón). Este sistema se inició con una lamina de agua

sobrenadante de 25 cm (Figura 3). El tiempo de residencia del agua en el material reactivo fue de unos 3.5 días para un flujo entrante de 40 m³/día. Finalmente, a la salida precipitan minerales de Fe(III) gracias a la oxidación y a la alcalinidad disuelta, que se depositan en balsas de sedimentación.

Para regular el flujo de agua y la conductividad hidráulica se usó la diferencia entre el nivel del agua libre en la balsa i el nivel del agua en la tubería de salida. La conductividad hidráulica fué decayendo en los 6 primeros meses para estabilizarse en unos valores cercanos a 0.001 cm/s, lo cual permite el funcionamiento hidráulico correcto del sistema durante el periodo de la prueba.

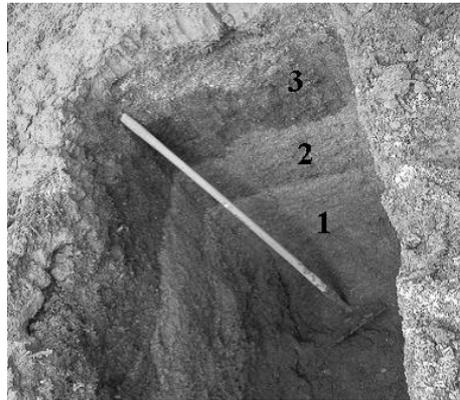


Figura 4.- Substrato reactivo después del desmantelamiento del tratamiento pasivo de Mina Esperanza: zonas de calcita y yeso (1), hidrobasaluminite (2) y schwertmannite (3)

Con respecto a las fases sólidas precipitadas en el material reactivo, la difracción de rayos X (DRX) revela la presencia de schwertmannita i goethita como únicos minerales de Fe a profundidades entre 0 y 20 cm (Figura 4, n.3). Aunque no se detectó con DRX, debido a su carácter amorfo, se puso en evidencia la presencia de hidrobasaluminita en las muestras de 20 a 35 cm de profundidad (Figura 4, n. 2), gracias al Al recuperado en el tercer estadio de la extracción secuencial (Caraballo et al., 2009). Yeso y calcita son las únicas fases detectadas en profundidades de 35 a 250 cm.

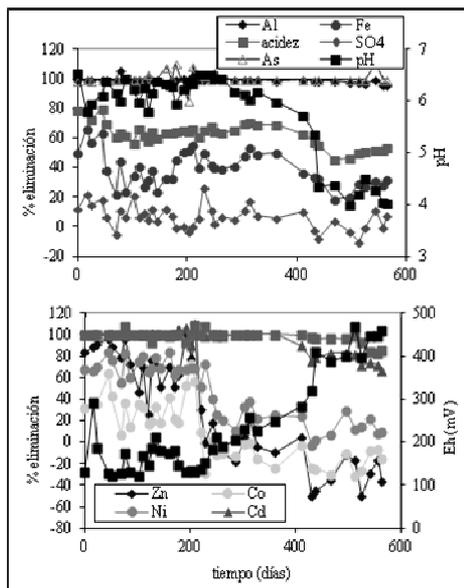


Figura 5.- Evolution de la remoción de metales, pH y Eh en la salida del tratamiento de Mina Esperanza

El comportamiento hidrogeoquímico del sistema permaneció estable después de más de un año de funcionamiento, y tan solo se observó una pequeña disminución de 6 a 5.1 del pH del agua durante los últimos meses del operativo (Fig. 5). El aluminio se eliminó completamente en forma de hydrobasaluminita en el tanque reactivo y solamente cuando el agua saliente alcanzo un pH cercano a 5 se observó un ligero incremento en agua de salida. El Fe total se analizó sistemáticamente en el flujo saliente del sistema, dando porcentajes de alrededor del 30% de Fe, similares a la concentración que presentaba el Fe (III) en el flujo entrante, lo cual sugiere que todo el Fe (III) fue eliminado. De la misma forma que el Al y el Fe, el As también co-precipitó completamente con la schwertmannita. El sulfato también experimentó una reducción parcial en forma de yeso y en menor grado como componente de la schwertmannita y la hydrobasaluminita.

A diferencia de los metales trivalentes, los porcentajes de eliminación de los metales divalentes fueron muy variables. El cobre y el Cd siguieron comportamientos muy parecidos al Al, lo cual nos sugiere que se absorbieron o co-precipitaron con la hydrobasaluminita. Por otro lado, el Zn, Ni, Co y probablemente el Fe (II) mostraron porcentajes pequeños de eliminación. Además, los porcentajes de

reducción para los tres primeros metales fueron negativos, lo cual nos sugiere que aquellas fases sólidas que primeramente precipitaron se re-disolvieron posteriormente. Este comportamiento puede relacionarse con la disminución del pH o/y con el aumento del Eh (Fig. 5). El Pb y el Mn son prácticamente inexistentes en el agua de la mina tratada.

Para la eliminación de metales divalentes se ha ensayado un sistema multi-escalones en la mina Monte Romero (Macías et al, 2012). Para el primer escalón del sistema se construyeron una serie de saltos de agua y lagunas para aumentar la oxidación natural del Fe (II) y eliminarlo. Después, el AMD se condujo por gravedad hacia un reactor de 3 m³ de volumen (T1) que se había rellenado con DAS-caliza (80% (v/v) de virutas de madera de pino y un 20% (v/v) de arena calcárea) conectados en serie con dos balsas de decantación (D1, D2) de 6 m³ de volumen cada una con saltos de aireación (Figura 6). Después el agua se hizo pasar a través de otro reactor DAS-caliza idéntico (T2) y otras dos balsas de decantación (D3 y D4). Finalmente, el AMD se condujo hasta un tanque reactivo de 1 m³ de volumen (T3) lleno con una mezcla reactiva de DAS-MgO (80% (v/v) de virutas de madera de pino y un 20% (v/v) de polvo de magnesia cáustica).

Tal como se puede deducir a partir de las diferencias entre la galería de la mina y inicio del el tanque T1 (Figura 6), se produjo una importante disminución del Fe entre ambos debido a la precipitación de schwertmannita en el sistema de saltos y lagunas. También se ha observado una disminución del pH debido a la hidrólisis del Fe. Aunque no se observa en la figura, el 80% del As también se redujo en este estadio. A diferencia de los sistemas de remediación pasiva convencionales, en DAS se fomenta la oxidación del Fe (II) a Fe (III) y la disminución del pH previamente a la interacción con la calcita para aumentar la disolución de esta en el interior del tratamiento. En el primer tanque reactivo (T1) se pudo observar un incremento en el pH del agua hasta 6, aumento de la alcalinidad y concentración de Ca debidos a la disolución de la caliza. Estos cambios en la química del agua indujeron una importante precipitación de schwertmannita, goethita y hydrobasaluminita como la que se ha descrito anteriormente para la mina Esperanza. El As remanente así como el pequeño contenido de Cu (no representado) fueron eliminados en este estadio del tratamiento. En las siguientes balsas de decantación (D1 y D2) casi todo el Fe (II) que quedaba se oxidó y precipitó en forma de

schwermmetalle, a expensas de la alcalinidad disuelta. En el segundo tanque DAS-caliza (T2) y en las balsas de decantación D3 y D4 se eliminó completamente todo el Fe y Al remanente.

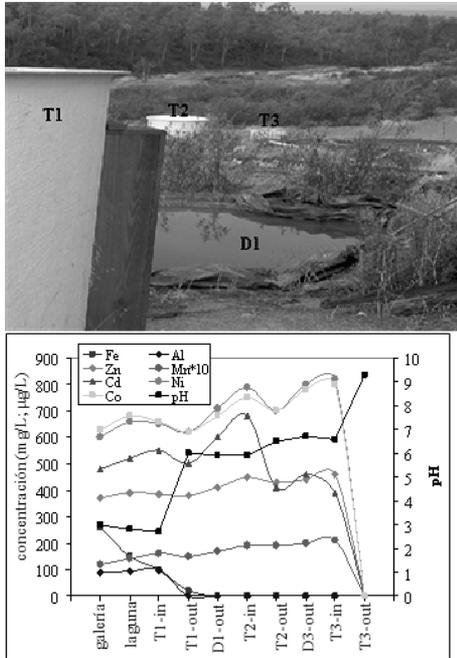


Figura 6- Tratamiento pasivo multi.escalón de Mina Monte Romero: T1 y T2= tanques de DAS-caliza, D= lagunas de decantación, T3= tanque DAS-MgO. Evolución del pH y la concentración de metales (Fe, Al, Zn, Mn in mg/L; Cd, Co, Ni in µg/L) en los diferentes escalones de tratamiento.

El aumento gradual en la concentración de metales divalentes, que se observó desde T1 a T3, se atribuye a la evaporación durante el recorrido. Finalmente en el tanque reactivo DAS-MgO (T3) se trata un flujo casi-neutro que no contiene metales trivalentes. Tal como muestra la Figura 4, el Zn, Mn, Cd, Co y el Ni fueron completamente eliminados en T3. Resultados de μ -XRD y μ -XRF, obtenidos mediante radiación sincrotrón han permitido identificar hidrozincita, $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$, y loseyita, $(Mn,Zn)_7(CO_3)_2(OH)_{10}$, como los únicos sumideros de Zn y Mn, y de pequeñas cantidades de Co y Ni (Pérez-López et al., 2011).

Conclusiones

Los tratamientos pasivos convencionales, tales como los humedales, ALD o RAPS han demostrado ser poco eficaces cuando se han aplicado a los drenajes tan ácidos de la FPI. Al cabo de unos meses de funcionamiento aparecen problemas importantes de colmatación y pasivación. Para solucionar estos problemas de funcionamiento, después de diez años de experimentos de campo y laboratorio, se ha diseñado y optimizado un nuevo tratamiento denominado Substrato Alcalino Disperso (DAS). En este sistema, los reactivos de grano fino se disuelven casi completamente antes de que la formación de los precipitados los recubra y pasive, mientras que los grandes poros de la matriz inerte retrasan los problemas de colmatación.

El diseño del DAS-caliza ha demostrado su eficiencia en el funcionamiento durante al menos 20 meses. Puede parecer un tiempo corto para un sistema pasivo, pero es el precio que se ha de pagar para tratar AMDs muy ácidos con un requerimiento pequeño de superficie. Se consumió más de la mitad del reactivo inicial sin ningún problema significativo de pasivación, consiguiéndose un descenso de la acidez total mucho mayor que en los otros sistemas de remediación pasiva (Figura 7). A diferencia de otros tratamientos de remediación pasiva, tales como ALD y RAPS, en los tratamientos basados en DAS se facilita la oxidación del Fe (II) a Fe (III). De este modo, la precipitación del Fe(III) y el Al dentro del sistema DAS-caliza proporciona una acidez adicional y aumenta todavía más la disolución de la caliza. Por lo tanto, para que funcione un sistema DAS es imprescindible una alta porosidad inicial.

El DAS-MgO (óxido de Mg de grano fino disperso en una matriz de virutas de madera) se ha probado en el laboratorio y en el campo para conseguir la eliminación completa de los metales divalentes. El Fe(III) y el Al tienen que ser previamente eliminados en su totalidad, para evitar que el reactivo se pasive rápidamente con óxidos de estos metales. Para conseguir una remediación completa de las altamente contaminadas aguas de los AMDs se ha diseñado un tratamiento piloto multi-pasos que consiste en una balsa inicial y varias barreras DAS-MgO. De este modo los metales divalentes presentes en las descargas (sobre todo por encima de 400 mg/L de Zn) precipitaron completamente como hidroxicarbonatos. Estos prometedores resultados han

de ser confirmados en tratamientos a gran escala.

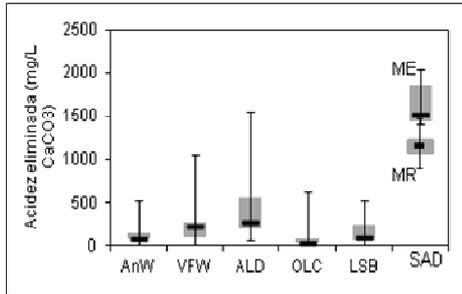


Figura 7.- Comparación entre la remoción de acidez (mg/L CaCO₃) de tratamientos convencionales (datos de 80 muestras, Ziemkiewicz et al., 2003) y los sistemas DAS descritos aquí. ME= DAS-caliza de Mina Esperanza; MR= multi-escalón DAS-caliza y DAS-MgO de Monte Romero.

Agradecimientos

Este trabajo se ha financiado mediante los contratos CTM2010-21956-C02 y ITC-20111083 del Ministerio de Economía y Competitividad del Gobierno de España.

Referencias

Caraballo M.A., Rötting T.S., Nieto J.M. y Ayora C. (2009) Sequential extraction and DXRD applicability to poorly crystalline Fe- and Al-phase characterization from an acid mine water passive remediation system. *American Mineralogist*, 94, 1029–1038.

Caraballo M.A., Rötting T.S. y Silva V. (2010) Implementation of an MgO-based metal removal step in the passive treatment system of Shilbottle, UK: Column experiments. *Journal of Hazardous Materials*, 181, 923-930.

Caraballo M.A., Macías F., Rötting T.S., Nieto J.M. y Ayora C. (2011) Long term remediation of highly polluted acid mine drainage: a sustainable approach to restore the environmental quality of the Odiel river basin. *Environmental Pollution*, 159, 3613–3619.

Cortina J.L., Lagreca I., De Pablo J., Cama J. y Ayora C. (2003) Passive in situ remediation of metal-polluted water with caustic magnesia: Evidence from column experiments. *Environmental Science & Technology*, 37, 1971–1977.

Cravotta C.A. (2003) Size and performance of anoxic limestone drains to neutralize acidic mine drainage. *Journal of Environmental Quality*, 32, 1277–1289.

Hedin R.S., Watzlaf G.R. y Nairn R.W. (1994) Passive treatment of acid-mine drainage with limestone. *Journal of Environmental Quality*, 23, 1338–1345.

Kepler DA, y McCleary EC (1994) Successive alkalinity producing systems (SAPS) for the treatment of acidic mine drainage. In: *International Land Reclamation and Mine Drainage Conference* U.S. Bureau of Mines SP 06A-94, Pittsburgh, PA, pp. 195–204.

Lopez-Fernandez A., Lopez-Montenegro G. y Romero Sousa J. (2003) Tratamiento de aguas de Minería en el río Odiel. *Medio Ambiente*, 44, 52–55.

Macías F., Caraballo M.A., Rötting T.S., Pérez-López R., Nieto J.M. y Ayora C. (2012) From highly polluted Zn-rich acid mine drainage to non-metallic waters: Implementation of a multi-step alkaline passive treatment system to remediate metal pollution. *Science of Total Environment*, 433: 323-330.

Nocete F., Sáez R., Nieto J.M., Cruz-Aunon R., Cabrero R., Alex E. y Bayona M.R. (2005) Circulation of silicified oolitic limestone blades in South-Iberia (Spain-Portugal) during the third millennium B.C.: an expression of a core/periphery framework. *Journal of Anthropological Archaeology*, 24, 62–81.

Olías, M., Cánovas, C.R., Nieto, J.M. y Sarmiento, A.M. (2006) Evaluation of the dissolved contaminant load transported by the Tinto and Odiel rivers (South West Spain). *Applied Geochemistry*, 21, 1733-1749.

Olías, M., Nieto, J.M., Galván, L., Sarmiento, A.M. y Cánovas, C.R. (2007) Sobre la calidad del agua del futuro embalse de Alcolea (Cuenda del río Odiel, Huelva). *Geogaceta*, 42, 59-62.

Pérez-López R., Macías F., Caraballo M.A., Nieto J.M., Román-Ross G., Tucoulou R. y Ayora C. (2011) Mineralogy and geochemistry of Zn-rich mine-drainage precipitates from an MgO passive treatment system by synchrotron-based X-ray analysis. *Environmental Science & Technology*, 45, 7826–33.

PIRAMID Consortium (2003) Engineering guidelines for the passive remediation of acidic and/or metalliferous mine drainage and similar wastewaters. European Commission 5th Framework RTD Project. Retrieved from <http://www.imwa.info/piramid/files/PIRAMIDGUIDELINESv10.pdf>

Rees B., Bowell R., Dey M. y Williams K. (2001) Passive treatment: A walk away solution?, *Mining Environmental Management*, 21, 7-8.

Rötting T.S., Cama J., Ayora C., Cortina J.L. y De Pablo J. (2006) Use of caustic magnesia

- to remove cadmium, nickel, and cobalt from water in passive treatment systems: Column experiments. *Environmental Science & Technology*, 40, 6438–6443.
- Rötting T.S., Thomas R.C., Ayora C. y Carrera J. (2008a) Passive Treatment of Acid Mine Drainage with High Metal Concentrations Using Dispersed Alkaline Substrate. *Journal of Environmental Quality*, 37, 1741–1751.
- Rötting T.S., Caraballo M.A., Serrano J.A., Ayora C. y Carrera J. (2008b) Field application of calcite Dispersed Alkaline Substrate (calcite-DAS) for passive treatment of acid mine drainage with high Al and metal concentrations. *Applied Geochemistry*, 23, 1660–1674.
- Rötting T.S., Ayora C. y Carrera J. (2008c) Improved passive treatment of high Zn and Mn concentrations using caustic magnesia: particle size effects. *Environmental Science & Technology*, 42, 9370–9377.
- Sáez R., Pascual E., Toscano M. y Almodóvar G.R. (1999) The Iberian type of volcano-sedimentary massive sulphide deposits. *Mineralium Deposita*, 34, 549–570.
- Sarmiento A.M., Nieto J.M., Olías M. y Cánovas C.R. (2009) Hydrochemical characteristics and seasonal influence on the pollution by acid mine drainage in the Odiel river Basin (SW Spain). *Applied Geochemistry*, 24, 697–714.
- Walton-Day K. (1999) Geochemistry of the processes that attenuate acid mine drainage in wetlands. In Plumlee GS, Logsdon MJ (eds): *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits. Part A: Processes, Techniques and Health Issues. Reviews in Economic Geology Volume 6A*, pp. 215-228, Society of Economic Geologists, Inc., Colorado, USA.
- Watzlaf G.R., Kairies C.L., Schroeder K.T., Danehy T. y Beam R. (2002) Quantitative results from the flushing of four reducing and alkalinity producing systems. *West Virginia Surface Mine Drainage Task Force*, Morgantown, WV.
- Watzlaf G.R., Schroeder K.T., Kleinmann R.L.P., Kairies C.L. y Nairn R.W. (2004) The passive treatment of coal mine drainage. Laboratory report DOE/NETL-2004/1202, U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory, Pittsburgh, PA.
- Younger P.L. (1997) The longevity of minewater pollution: a basis for decision-making. *Science of Total Environment*, 194-195: 457-466.
- Younger P.L., Banwart S.A. y Hedin R.S. (2002) *Mine Water: Hydrology, Pollution, Remediation*. Kluwer Acad. Press, Dordrecht.
- Ziemkiewicz P.F., Skousen J.G. y Simmons J. (2003) Long-term performance of passive acid mine drainage treatment systems. *Mine Water Environment*, 22: 118–129.