

**“CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA Y COMPORTAMIENTO
AMBIENTAL DE BALSAS DE LODOS MINEROS EN DIFERENTES
AMBIENTES”.**

INFORME FINAL

**DOCUMENTO Nº III. ELABORACIÓN DE UN
PROGRAMA METODOLÓGICO PARA LA
IDENTIFICACIÓN DE ESPECIES MINERALES
GENERADAS POR ALTERACIÓN EN DEPÓSITOS DE
LODOS MINEROS**



PRESENTACIÓN

El Instituto Geológico y Minero de España (IGME) ha realizado el proyecto **CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA Y COMPORTAMIENTO AMBIENTAL DE BALSAS DE LODOS MINEROS EN DIFERENTES AMBIENTES**. El objetivo general del proyecto es poner a prueba y validar una metodología que ha sido empleada en otros ambientes para el estudio de los residuos mineros con carácter pirítico depositados en forma de lodo en balsas o presas españolas, buscando obtener un conocimiento de los procesos de oxidación, formación de acidez y minerales secundarios en diferentes sub-ambientes climáticos dentro del clima Mediterráneo, y analizar las implicaciones ambientales que pudieran derivarse de la ocurrencia de estos procesos sobre el entorno de las balsas estudiadas. Este propósito puede ser alcanzado a través de una caracterización múltiple de los lodos piríticos depositados en balsas o presas de residuos inactivas, mediante la realización, hasta donde sea posible, de una serie de ensayos analíticos sobre muestras tomadas en balsas de lodos, aunando métodos físicos, químicos y mineralógicos.

Para cumplir con los objetivos del Proyecto es importante optimizar las capacidades de interpretación de datos obtenidos en laboratorio, en aras de identificar de forma segura los tipos de minerales presentes. Para ello se planteó la necesidad de elaborar un **programa metodológico** para la específica caracterización de minerales presentes en ambientes de alteración natural sobre residuos ricos en sulfuros. El IGME, a través de la Dirección de Recursos Minerales y Geoambiente, consideró conveniente solicitar asistencia técnica a AITEMIN para la realización de los trabajos necesarios para alcanzar dicho objetivo, mediante el contrato denominado **ELABORACIÓN DE UN PROGRAMA METODOLÓGICO PARA LA IDENTIFICACIÓN DE ESPECIES MINERALES GENERADAS POR ALTERACIÓN EN DEPÓSITOS DE LODOS MINEROS**.

El presente documenteo parcial recoge una revisión del “estado del arte”, a nivel global, en materia de **caracterización de lodos mineros presentes en balsas o depósitos**



abandonados, así como una revisión de literatura sobre métodos analíticos, incluyendo una extensa lista de bibliografía selecta (**ANEXO**), todo ello como resultado final de la anteriormente mencionada asistencia técnica



ESTADO DEL ARTE DE LA CARACTERIZACIÓN DE LODOS MINEROS EN DEPÓSITOS ABANDONADOS Y REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA SOBRE MÉTODOS ANALÍTICOS.

CARACTERIZACIÓN DE LOS LODOS MINEROS EN DEPÓSITOS ABANDONADOS

INTRODUCCIÓN

Ya el eminente biólogo sueco Carl von Linné apuntó en el siglo XVIII que el río Falu, situado en el sur de Suecia central, estaba contaminado debido a la actividad de la mina de cobre de Falu. Sin embargo, no fue hasta hace relativamente poco cuando pudo ser comprendido el efecto de las aguas ácidas de mina en el entorno, asegurándose actualmente que la ocurrencia de la producción de aguas ácidas asociadas a la minería en la que están presentes sulfuros es el principal problema ambiental al que se enfrenta la actividad minera (Dold, 2003; Younger, 2005). En particular, la minería a cielo abierto expone enormes superficies de roca fresca o sedimentos a condiciones de meteorización aceleradas. Mediante este proceso, los diversos minerales se descomponen física y químicamente, dando productos de alteración que rápidamente interaccionan con el agua y afectan al quimismo de las aguas de drenaje generadas en el lugar. Hay algunos componentes mineralógicos que, cuando están presentes, tienen un efecto dominante sobre la composición química de las aguas de drenaje interno y externo. Éstos son los sulfuros de hierro –pirita, troilita y marcasita–, comúnmente denominados de forma colectiva piritas (Caruccio & Geidel, 1982), que forman la



mena o aparecen asociados a variados tipos de yacimientos y formaciones geológicas, tanto por su origen como por su composición: anfibolitas, sulfuros complejos, pórfidos cupríferos, carbón, arcillas y pizarras carbonosas, lignitos, etc.

Durante las últimas dos décadas, y especialmente en la última, se han llevado a cabo considerables esfuerzos, tanto por las compañías mineras como por las autoridades y centros de investigación, para comprender los procesos fundamentales que ocurren en cortas, tajos, lagos mineros, escombreras y balsas de residuos, con objeto de desarrollar sistemas de corrección, mitigación y prevención de los problemas asociados a las aguas ácidas de mina. Algunos países como Canadá, USA, Australia, países nórdicos, Inglaterra o Alemania lideran la lista de aquellos en los que se han realizado mayores esfuerzos de investigación sobre formación de aguas ácidas de mina y sus consecuencias ambientales.

Como es sabido, la explotación de un cuerpo mineralizado se completa posteriormente con el machaqueo, la molienda y algún proceso de enriquecimiento, tal como la lixiviación, la amalgamación, la separación por medio densos, la flotación, etc. La minería de sulfuros normalmente hace uso de los sistemas de flotación. Los materiales residuales de un proceso como la flotación suelen ser transportados en forma de pulpa a las presas o balsas, donde van siendo depositadas de forma segregada, al actuar la granoselección debida al movimiento del lodo desde los puntos de descarga hacia las áreas dístales del depósito (ver esquema en **figura 1**).

Los puntos de descarga pueden ser móviles en el tiempo, lo que puede complicar la estructura interna de capas de diferente granulometría en un punto dado de una balsa concreta, pudiendo dar lugar a una estratigrafía intercalada de horizontes arenosos con horizontes arcillosos en los depósitos. Con el material más grueso también se depositan la mayoría de los sulfuros, debido a su densidad superior a la de los silicatos. Esto tiene como consecuencia que puedan formarse zonas de buena permeabilidad para el flujo acuático, con la posibilidad del fácil acceso de oxígeno atmosférico en la zona no

saturada, que contienen el mayor contenido de los sulfuros, asegurando una efectiva oxidación de los mismos.

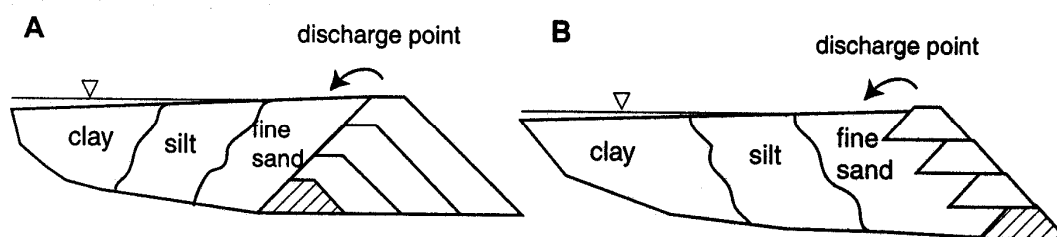


Figura 1. Resultados de la granoselección en presas de lodos con diferente método constructivo de recrecimiento del dique (tomado de Dold, 1999).

Cuando se trata de residuos mineros depositados en forma de lodos, al margen del potencial de generación de acidez y de la capacidad de neutralización de los propios residuos, y de los contenidos en elementos potencialmente contaminantes, es fundamental la caracterización geoquímica y mineralógica para comprender los procesos de generación de aguas ácidas. En particular, interesa identificar los tipos de oxi-hidróxidos e hidroxisulfatos que pudieran estar presentes. La caracterización de sales o precipitados que pueden aparecer en las superficies externas de los depósitos, especialmente en climas secos, adquiere importancia por la posibilidad de redisolución y transporte en épocas lluviosas. Se ha demostrado que el clima tiene un efecto directo en la composición de los minerales secundarios y, por ello, en la disponibilidad de algunos metales de cara a la removilización de los mismos (Dold & Fontboté, 2001). Siguiendo a Jambor (1994), aquí se emplea el calificativo primario para designar a la mineralogía presente en la mena o cuerpo mineralizado explotado, independientemente de su origen. Se reserva el apelativo secundario para hacer referencia al conjunto de minerales formados dentro de los depósitos de lodos como productos de alteración.



Minerales terciarios, finalmente, serían aquellos formados después de que una muestra haya sido extraída de los depósitos.

Además de la influencia de la mineralogía primaria y el tratamiento mineralúrgico, la acción de las condiciones climáticas a lo largo del tiempo transcurrido desde el cese de actividad de un depósito de lodos mineros genera una horizonación (entre otros: Jambor & Blowes, 1994; Morin & Hutt, 1997; Dold, 1999). El estudio de los residuos debe tener en consideración dicha diferenciación vertical. Por otro lado, se ha señalado que en climas muy secos puede darse un enriquecimiento en superficie de sales solubles y que en climas más húmedos se han dado enriquecimientos secundarios a cierta profundidad, lo que puede dar lugar a posibles aprovechamientos económicos de metales. En tanto no se compruebe el tipo de minerales presentes y su situación no es posible evaluar dicha posibilidad de aprovechamiento, aunque teóricamente es posible hacerlo de forma sencilla en cuanto se dispone de resultados analíticos. Por último, otro elemento que ejerce un fuerte control sobre los procesos que tienen lugar en los residuos es el metabolismo de la flora microbiana presente. Así pues, el estudio conjunto de la geoquímica, la mineralogía, el clima y la microbiología puede proporcionar la información necesaria para alcanzar un alto grado de comprensión de las complejas interacciones que se producen en el interior y en la superficie de los depósitos de lodos. Todos estos temas se tratan en las páginas sucesivas intentando remarcar los aspectos clave para la caracterización de residuos de flotación en balsas o presas abandonadas.

GENERACIÓN DE AGUAS ÁCIDAS

Oxidación de la pirita

La pirita (FeS_2) es el mineral más importante desde la perspectiva de generación de aguas ácidas. Variaciones en el tamaño de partícula y en la cristalinidad influyen considerablemente. Lovell (1983) señala la gran influencia de este último aspecto y Caruccio (1975) remarca la importancia del tamaño de grano. En la mayoría de los

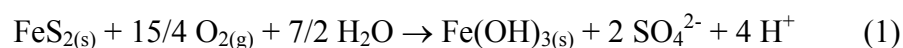


casos, la pirita macroscópica no es la pirita que genera las cantidades dañinas de acidez, nos dice Younger (2005).

El proceso natural de oxidación de la pirita es fundamental en la alteración superficial de depósitos minerales, la formación de suelos de sulfatos ácidos y el desarrollo de acidez y movilización de metales en aguas naturales (Nordstrom & Alpers, 1999). La oxidación de la pirita ocurre en ausencia de actividades mineras, y existen numerosos puntos en todo el mundo en los que son conocidas las propiedades ácidas de las aguas superficiales (Runnells *et al.*, 1992). Aunque no hay duda de que esto es cierto, en los procesos naturales la alteración de los sulfuros suele producirse generalmente en microsistemas, muchas veces fisurales, y las soluciones originadas en estos ambientes pueden interactuar durante largo tiempo con las paredes de la roca, acelerando la hidrólisis de los silicatos y alcanzando, generalmente, su neutralización antes de salir a la superficie. Por el contrario, las aguas superficiales en los medios alterados pueden ser eliminadas con relativa velocidad, pudiendo alcanzar los cursos fluviales con unas condiciones nocivas por su acidez y contenido en metales (Macías y Calvo de Anta, 1992). Las reacciones geoquímicas son más rápidas en zonas mineras debido a (Nordstrom & Alpers, 1999):

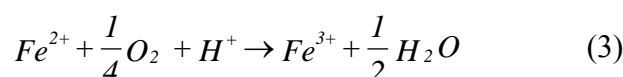
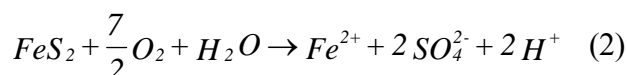
- Mayor accesibilidad del aire a través de los tajos mineros y los estériles.
- Mayor superficie de sulfuros expuesta a la alteración, sobre todo en estériles y lodos mineros.
- Composición diferente de los residuos debido al procesamiento minero.

Muchas explicaciones del fenómeno de formación de aguas ácidas de mina presentan la siguiente ecuación para resumir los procesos responsables:



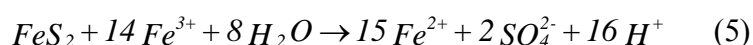


Las relaciones más detalladas se suelen presentar en las siguientes tres reacciones, que representan pasos individuales en la oxidación de la pirita (FeS_2) hasta hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), sulfato (SO_4^{2-}) y acidez protónica (H^+):



Puede verse que la hidrólisis del Fe (III) es la principal reacción productora de acidez, aportando tres de los cuatro moles producidos en la oxidación de pirita (2 moles en la oxidación de pirita, menos un mol en la oxidación del ferroso al férrico, más 3 moles en la hidrólisis de férrico = 4 moles H^+ por mol de pirita oxidada).

En las versiones más completas se presenta también la siguiente reacción, en la que el producto de la ecuación (3) (hierro férrico) reacciona con la pirita en lugar de con el oxígeno:



La trascendencia de la última reacción deriva de su supuesta rapidez en comparación con la reacción (2), especialmente a pH bajo (Singer & Stumm, 1970a), aunque observaciones recientes sugieren que la cinética de (5) no es mucho más rápida que (2) en sistemas reales (Saaltink *et al.*, 2002).

Otra forma clásica de expresar el proceso descriptivo de la oxidación de la pirita (**figura 2**) es el propuesto por Stumm & Mongan (1981). Es un modelo esquemático que no representa con absoluta exactitud todos los pasos que pueden verse involucrados en el proceso. La velocidad viene marcada por la oxidación específica del Fe (II): reacción (b). La velocidad de oxidación del hierro ferroso bajo las condiciones que suelen estar

presentes en aguas de mina es muy lenta, y considerablemente inferior a la de la oxidación de la pirita por el hierro férrico: reacción (c). A pH 3, el tiempo medio de oxidación del Fe (II) es el orden de 1000 días mientras que el de la oxidación de la pirita por el Fe (III) es del orden de 20 a 1000 minutos. La secuencia se inicia con la oxidación directa de la pirita por el oxígeno (a) o después de su disolución (a'). El ión ferroso se oxida lentamente (b), resultando hierro férrico que es reducido por pirita de forma rápida (c), liberando acidez y nuevo Fe (II), el cual entra de nuevo en el ciclo por la reacción (b). Cuando la secuencia se ha establecido, el oxígeno es involucrado solo indirectamente en la reoxidación del Fe (II) perdiendo importancia en la oxidación de la pirita, y tomando preponderancia en este efecto al Fe (III) (Nordstrom, 1979; Ehrlich, 1996). El hidróxido férrico precipitado en superficies de mina o cauces actúa como una reserva de Fe (III) (d). La cinética de las reacciones descritas es muy dependiente de las condiciones existentes en los residuos vistas a nivel microscópico. Además, como se explica más adelante, es correcto hablar incluso de nanoambientes, cuando se considera la actuación de *Acidithiobacillus ferrooxidans*, cuyo metabolismo puede acelerar enormemente la ecuación (b) de oxidación del hierro ferroso a férrico, especialmente con pH bajo (hasta incrementarla en un factor de 10^5).

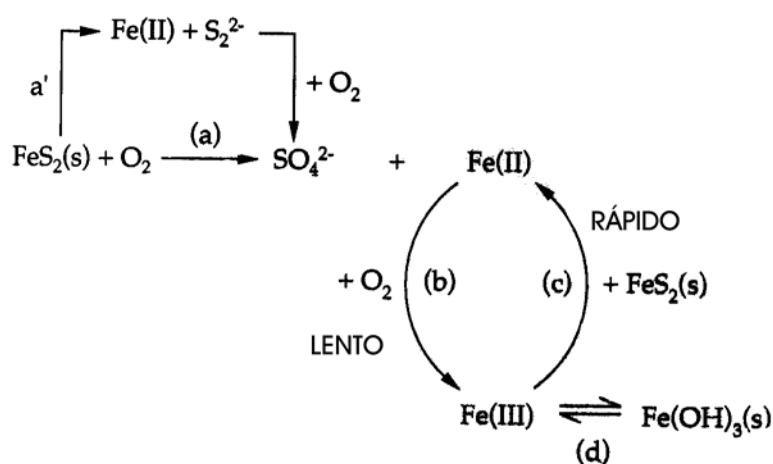


Figura 2. Modelo esquemático de los procesos involucrados en la oxidación de la pirita según Stumm & Morgan (1981).



La reacción (c) genera 16 moles de protones por cada 14 moles de Fe (III), lo que significa que la producción neta de acidez es tan eficiente como la que se deriva de la oxidación de la pirita por el oxígeno. Sin embargo, si existen entradas externas de ión férrico al sistema, puede llegar a producirse ocho veces más acidez que en la oxidación por oxígeno. Todo lo comentado más arriba convierte al control de la producción o entrada de férrico en un aspecto clave de la prevención de la formación de aguas ácidas.

Cuando el férrico no está involucrado en la oxidación de sulfuros puede precipitar en forma de minerales secundarios tales como: schwertmannita, ferrihidrita, jarosita o goethita, dependiendo de las condiciones puntuales de Eh y pH y de la presencia de otros elementos necesarios para la formación de dichos minerales, tales como Fe, K⁺ y SO₄²⁻ (Nordstrom *et al.*, 1979; Bigham *et al.*, 1996). Algunos de estos minerales secundarios que pueden formarse como consecuencia de la oxidación de la pirita, así la jarosita o la schwertmannita, son metaestables y en algún momento pueden transformarse en fases más estables, como la goethita, liberándose protones (Alpers *et al.*, 1991; Bigham *et al.*, 1996; Dold, 2003). De estos minerales secundarios se habla más abajo.

Actividad bacteriana

Diversas bacterias, entre las cuales se ha destacado tradicionalmente *Acidithiobacillus ferrooxidans* (anteriormente *Thiobacillus ferrooxidans*; Kelly & Wood, 2000) pueden catalizar la oxidación de la pirita, ya sea de forma directa o a través de la oxidación del Fe (II) a Fe (III) (de Haan, 1991). Se trata de una bacteria quimiolitótrofa obligada a la que es fácil encontrar en el agua procedente de los drenajes ácidos o en minas de carbón abandonadas (Jensen & Webb, 1995). Normalmente es capaz de obtener energía a través de la oxidación de Fe(II), de azufre elemental o de compuestos reducidos de azufre, usando oxígeno disuelto como aceptor de electrones. La actividad de *Acidithiobacillus ferrooxidans* es altamente dependiente de la temperatura y el pH, con un óptimo a 30°C y pH 3,5, decreciendo rápidamente cuando la concentración de oxígeno desciende (Evangelou & Zhang, 1995), si bien puede ser también anaerobia



facultativa, funcionando entonces mediante un mecanismo que emplea el ión férrico como aceptor de electrones a pH muy bajo (Johnson & McGinness, 1991; Sand, 1989).

La oxidación de la pirita se produce de dos formas: directa e indirecta (Silverman, 1967). El mecanismo de oxidación directa se produce con las células de la bacteria adheridas a los granos de pirita —lo que ha podido ser comprobado mediante microscopía electrónica— generando nanoambientes en el entorno cercano de la bacteria adherida. La tendencia natural del *Acidithiobacillus ferrooxidans* a adherirse a superficies (MacDonald & Clark, 1970) ha dirigido numerosos estudios sobre fijación: Murayama *et al.* (1987), tierra diatomea; Grishin & Tuovinen (1988), en “perlas” de cristal, resinas de intercambio iónico y carbón activado; Armentia & Webb (1992), en espuma de poliuretano; Halfmeier *et al.* (1993), en soportes de cerámica, carbón activado, anillos de vidrio poroso y arena de cuarzo.

La forma indirecta de oxidación se produce cuando las células oxidan el ión Fe(II) a Fe(III) y éste actúa degradando químicamente la pirita. Yu & Heo (2001) demuestran que el mecanismo directo domina durante el periodo de adaptación, y que los dos mecanismos son importantes durante el periodo de más rápido crecimiento (fase logarítmica).

Otros tipos de microorganismos típicos de ambientes en los que se generan aguas ácidas son *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Acidiphilium acidophilum* y *Leptospirillum ferrooxidans*, entre los generadores de aguas ácidas, y heterótrofos tales como los hongos *Penicillium sp.* o *Aspergillus sp.*, y bacterias como *Flavobacterium acidurans* (Dugan *et al.*, 1970; Harrison, 1984; Bosecker, 1997). Johnson *et al.* (2001) demuestran que la biodiversidad bacteriana en aguas ácidas de mina puede ser muy superior a la que es reconocida anteriormente a su trabajo, incluyendo: *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*, especies próximas a *Acidiphilium rubrum* y *A. Facilis*, y *Acidisphaera rubrifaciens*. La especiación de los metales en los depósitos de residuos puede ser fuertemente dependiente de los grupos de bacterias que están presentes y



activos. Ledin & Pedersen (1996) han revisado ampliamente el papel de los microorganismos en un contexto general de los residuos mineros.

En ambientes extremos de acidez ligados a minería metálica se ha destacado la preponderancia de *Leptospirillum ferrooxidans* y otros tipos de *Leptospirillum*, así como otros tipos de bacterias quimiolitótrofas acidófilas (Bond *et al.*, 2000). Así, en ambientes extraordinariamente extremos de acidez y temperatura, tales como los descritos en Iron Mountain (California), toman preponderancia otras bacterias mucho menos conocidas y estudiadas del género *Leptospirillum* y del tipo *Ferroplasma acidarmanus* (una arqueobacteria), que son capaces de adaptarse a pH_s inferiores a 1. *Ferroplasma* sp. fue detectada en gran parte de las comunidades de la mina Richmond en Iron Mountain, siendo especialmente dominante en los ambientes de pH más bajo y mayor fuerza iónica. *Leptospirillum* sp. fue también detectada en bastantes lodos y ambientes dominados por pirita, y *Sulfobacillus* sp. fue detectada habitualmente en los ambientes más cálidos (aproximadamente a 43°C) (Bond *et al.*, 2000). Se ha demostrado que *Leptospirillum* también puede tener un comportamiento planctónico o adherirse a la superficie de la pirita cuando la relación Fe (III)/Fe (II) es elevada (Sand *et al.*, 1992).

El interés científico de estas bacterias estriba, por un lado, en el estudio de los mecanismos que permiten a estos seres mantener su pH interno estable. Parece que *Ferroplasma* se protege con membranas tetraédicas enlazadas que permiten mantener el pH de su citoplasma en valores próximos a 5'3 (Macalady *et al.*, 2004).

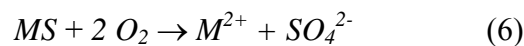
Actualmente se está llegando a aceptar que la ecología microbiana en residuos mineros es más compleja de lo que tradicionalmente se ha asumido en base a técnicas de cultivo. El empleo de técnicas como la hibridación in situ con fluorescencia (FISH) están siendo de gran utilidad para analizar comunidades bacterianas en estos ambientes. El estudio de estos tipos de microorganismos puede aportar información sobre los procesos supergénicos de formación de cuerpos mineralizados, los procesos de beneficio de minerales por biolixiviación, la formación de aguas ácidas y el desarrollo de sistemas de



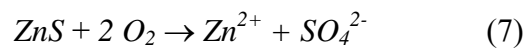
tratamiento pasivo de las mismas, así como para la comprensión de los ciclos geoquímicos del hierro y del azufre.

Oxidación de otros tipos de sulfuros

A pesar de lo corriente que resulta ver o escuchar la afirmación que reza: "la oxidación de sulfuros genera acidez", la realidad es que la mayoría de los sulfuros no generan acidez cuando se oxidan. En efecto, si se considera un metal divalente genérico (M^{2+}), la mayoría de los sulfuros se ajustan a la fórmula MS (p.ej. esfalerita, ZnS, y galena, PbS), inclusive la calcopirita, cuya fórmula se puede escribir (CuSFeS). La meteorización de minerales de la fórmula MS procede así (Younger, 2005):



Por ejemplo:

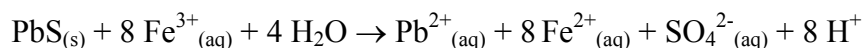


Hay que hacer notar que las ecuaciones (6) y (7) no dan como resultado la liberación de protones (H^+) en el lado de los productos de la reacción. En cambio, los minerales de forma MS_2 se meteorizan en la forma representada por las ecuaciones (1), (2) y (5), y liberan bastante acidez protónica. En la naturaleza, no existen muchos minerales con la fórmula MS_2 , siendo casi los únicos los minerales de fórmula FeS_2 , es decir pirita y marcasita. Por ello, un yacimiento en los que los sulfuros son solamente del tipo MS nunca va a generar acidez: las descargas ácidas surgen únicamente de yacimientos que contienen pirita y/o marcasita (Banks *et al.*, 1997; Younger *et al.*, 2002).

Sin embargo, al menos teóricamente, en el caso en el que el agente oxidante fuera el ión Fe^{3+} que entrara en el sistema, la reacción de oxidación de este tipo de sulfuros sí generaría acidez. La oxidación de sulfuros por el ión férrico tiene una cinética más

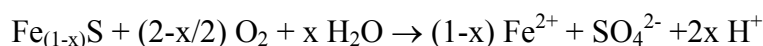


rápida que la oxidación por oxígeno y puede actuar en ausencia de éste, aunque no produce más acidez que la oxidación vía oxígeno. Por ejemplo, con la galena:



También es necesario recordar que el Fe puede substituir al Zn en la esfalerita, en cuyo caso, dicho mineral puede ser generador de acidez de forma semejante a la pirrotina (Walder & Schuster, 1998).

La oxidación de la pirrotina ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$), siendo x variable entre 0'125 (Fe_7S_8) y 0'0 (FeS , troilita), ha sido estudiada por Nicholson & Scharer (1994):



Se puede observar cómo la estequiometría de la pirrotina afecta a la producción relativa de acidez: si x es cero, no existe generación de acidez. La principal reacción de formación de acidez tiene lugar con la oxidación del hierro ferroso y la subsecuente hidrólisis de hidróxidos de hierro. Por tanto, el papel de la pirrotina es semejante al de la piritita en cuanto a los procesos de acidificación, si bien puede ser muy importante en fases iniciales puesto que la velocidad de oxidación química en condiciones atmosféricas puede llegar a ser de 20 a 100 veces mayor que la de la piritita (Nicholson & Scharer, 1994).

La oxidación de la pirrotina puede también involucrar la formación de azufre elemental (Ahonen & Tuovinen, 1994), marcasita (Jambor, 1994), o la formación de piritita (Burns & Fischer, 1990), que son todas ellas reacciones consumidoras de acidez.

Minerales secundarios generadores de acidez

Quizás la crítica más mordaz del 'proceso habitual' de la meteorización de la piritita procede de la constatación en muchas situaciones típicas en minería de que la oxidación



de pirita no ocurre de modo que se liberan todos sus productos de oxidación al estado disuelto en un solo paso. Más bien, es común que la meteorización de la pirita tenga como resultado, inicialmente, la acumulación de minerales secundarios (los llamados "minerales generadores de acidez (MGA)"), que efectivamente almacenan acidez temporalmente en la zona no-saturada (Younger, 2005). Los MGA comprenden varios hidróxisulfatos de hierro y otros metales. Entre los MGAs comunes están:

Melanterita: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Römerita: $\text{Fe}^{(2+)}\text{Fe}^{(3+)}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$

Coquimbita: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Copiapita: $\text{Fe}^{(2+)}\text{Fe}^{(3+)}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$

Jarosita (p.ej. jarosita potásica): $\text{KFe}_3^{(3+)}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$

Estos MGA forman costras blanco-amarillentas en las partes secas de minas subterráneas, o en la superficie de escombreras y balsas y líneas de escorrentía etc, pudiendo disolverse con posteriores arrastres de agua. En situaciones donde se encuentran aguas ácidas de mina estancadas, los MGA también precipitan en el suelo por evaporación (Younger, 2005).

Los MGA podrían almacenar esta acidez durante períodos comprendidos entre horas y siglos, según las circunstancias hidrogeológicas del sistema en cuestión. Estos procesos de formación y almacenamiento de MGA son los procesos más importantes de acidificación de suelos en zonas mineras (Younger, 2005). También los MGA juegan un papel central en la dinámica de contaminación de aguas. Su papel es más obvio en cuánto a los procesos de abandono de minas subterráneas (Younger, 1997), en lugares en los que muchas veces se observan aumentos muy grandes en las concentraciones de contaminantes en las aguas de mina por la disolución de los MGA durante el proceso de inundación de las labores subterráneas.



PROCESOS DE NEUTRALIZACIÓN Y AMORTIGUACIÓN

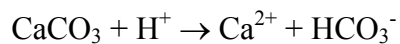
La acidez producida en los procesos presentados más arriba se forma en un rango de pH entre 1,5 y 4 en lodos mineros. Esta acidez, junto con el Fe(III), puede disolver minerales y movilizar elementos de los lodos (Al *et al.*, 1994; Dold, 1999). En su camino, el ácido producido y los elementos movilizados reaccionan con minerales neutralizadores de la acidez, como carbonatos y silicatos. Las reacciones de neutralización de la acidez dan lugar a un incremento del pH del agua intersticial en las balsas de lodos. Este incremento del pH se ve acompañado por la precipitación de los metales en forma de oxihidróxidos y minerales de azufre, los cuales retiran los metales disueltos en el agua que migra dentro de los lodos. Estos minerales secundarios actúan en cierto rango de pH como amortiguadores (*buffers*), por lo que es corriente que se produzcan secuencias de reacciones de amortiguación del pH que pueden ser observadas en el ambiente de los lodos mineros (Blowes & Ptacek, 1994). Los modelos geoquímicos muestran, en concordancia con las observaciones de campo, que se produce un decrecimiento del pH a saltos y un cambio en los contenidos de oxihidróxidos y carbonatos con la profundidad (Sharer *et al.*, 1994; Lichtner, 1996; Blowes & Ptacek, 1994; Wunderly *et al.*, 1996; Lin & Qvarfort, 1996). Los carbonatos, por tanto, no son las únicas fuentes de amortiguación: aunque los minerales silicatados no se disuelven muy rápidamente, los mismos brindan una amortiguación importante en sistemas con grandes tiempos de retención de las aguas (Banwart *et al.*, 2002).

Carbonatos

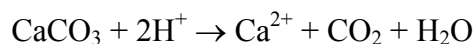
La disolución de carbonatos libera alcalinidad y cationes metálicos, incluidos Ca, Mg, Fe y Mn. Estos cationes participan en la formación de minerales secundarios, incluyendo hidróxidos simples sólidos que, en algunos casos, pueden disolverse con posterioridad y contribuir a la neutralización de ácidos. La capacidad de los carbonatos para neutralizar ácidos, mediante una rápida reacción, hace de ellos una parte muy importante del entramado mineral para la predicción y prevención del Drenaje Ácido de Mina (Dold, 1999), en sentido genérico.



La calcita es el carbonato mineral más común y el reactivo más rápido. Su solubilidad depende de la concentración de protones, como se indica en las siguientes ecuaciones:



Esta reacción actuará como amortiguadora en condiciones de pH cercanas a la neutralidad (6,5 – 7), mientras que en ambientes más ácidos tendrá lugar la siguiente reacción:

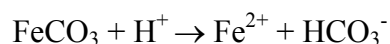


La especiación del carbonato es función del pH y la disolución de la calcita aumenta la cantidad de iones bicarbonato en solución, incrementando por tanto el potencial neutralizante de la disolución. Es importante mencionar que la calcita amortigua el pH hacia valores neutros, y que, a pH 7 el HCO_3^- es la especie dominante. Por tanto, para la neutralización de 1 mol de H^+ , es necesario 1 mol de calcita. La mayoría de los procedimientos de Contabilidad Ácido-Base asumen que el H_2CO_3 es la especie dominante (como más adelante se comenta). Esto es lo que sucede a bajo pH, donde se dobla la capacidad amortiguadora de la calcita, lo que provoca una sobreestimación del potencial de neutralización real a pH neutro. Cuando la neutralización continúa y el pH se incrementa, la calcita debe precipitar como mineral secundario.

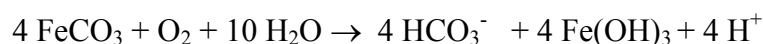
Por debajo de la neutralidad, pueden existir fuentes adicionales de amortiguación del pH, debidas a otros carbonatos distintos que la calcita, hidróxidos o hidroxisulfatos precipitados.



La siderita, como neutralizante, puede actuar bajo ciertas condiciones y, bajo otras distintas, como productor de acidez. La siguiente reacción de disolución ha de tener lugar (Walder & Schuster, 1998):

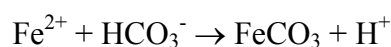


Esta reacción se combina con la oxidación del hierro ferroso y la precipitación de ferrihidrita. El conjunto de reacciones de oxidación de la siderita se resume como sigue:



Esto indica que, bajo condiciones de elevado pH, donde el bicarbonato es estable, la reacción total desde la disolución de la siderita hasta la precipitación de la ferrihidrita produce una acidez neta igual a 1 mol de H^+ por mol de siderita disuelta. No obstante, bajo condiciones aún más ácidas, donde el ácido carbónico es estable, no habrá producción neta de acidez (Walder & Schuster, 1998).

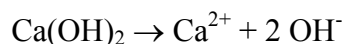
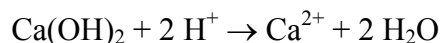
Si el hierro ferroso está presente en una disolución que también contiene bicarbonato, la formación de siderita ocurrirá según la siguiente reacción:



Esta reacción amortigua el pH alrededor de 5 a 5,5. Este camino de reacción puede ser una alternativa a la oxidación de Fe(II) a Fe(III), con la subsiguiente precipitación de oxihidróxido de Fe(III). Estudios geoquímicos realizados por varios autores han mostrado que, en lodos residuales y acuíferos afectados por drenaje ácido de mina, el agua frecuentemente está cercana a la saturación o supersaturada en siderita (Morin & Cherry, 1986; Blowes *et al.*, 1991; Blowes & Ptacek, 1994).



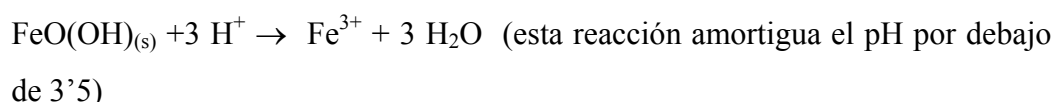
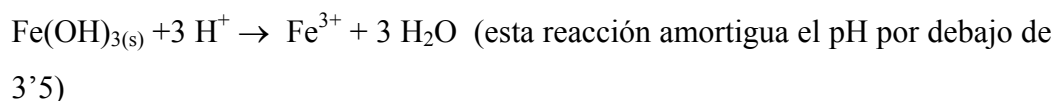
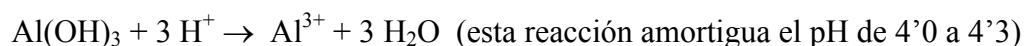
Por último, la cal es un agente común utilizado en los circuitos de flotación para frenar (deprimir) la flotación de la pirita mediante el aumento de pH hasta 10'5.



La cal es usada en los procesos hidrometalúrgicos debido a su gran solubilidad en agua y su rápida reacción de neutralización. Teóricamente, debe ser eliminada de los lodos residuales. En este caso, el papel de neutralizador de acidez producida en los lodos debe ser menor.

Hidróxidos metálicos

Como resultado de la neutralización y del incremento de pH, la precipitación de hidróxidos metálicos o hidróxidos de azufre se ve favorecida. Así pueden producirse: gibsita, Al(OH)_3 amorfo, Fe(OH)_3 amorfo, ferrihidrita, goethita o schwertmannita. Algunas reacciones se describen como sigue:



Estas reacciones complementan una secuencia de neutralización ideal que empieza con la calcita (pH 6'5 a 7'5) seguida de la siderita (pH 5 a 5'5). Cuando todos los carbonatos han sido consumidos, el siguiente neutralizador es la gibsita (pH 4'0 a 4'3), seguida de los hidróxidos de Fe(III) como la goethita (pH por debajo de 3'5). Esto



provoca el típico perfil de descenso del pH a saltos. En la **tabla 1** se muestra un resumen no exhaustivo sobre procesos de neutralización y amortiguación debido a los posibles minerales de hierro presentes en los lodos mineros (Younger, 2005).

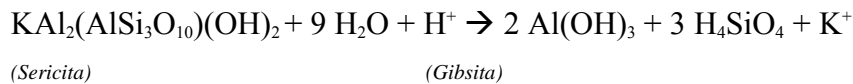


Tabla 1. Amortiguación natural del pH por minerales y compuestos / iones disueltos

VALOR DE pH AMORTIGUADO POR EL MINERAL	AMORTIGUADOR (MINERAL O ESPECIE DISUELTA)	COMENTARIOS
9'5	Pirolusita (MnO ₂)	Más importante donde no hay mucho CO ₃ ⁻ en el agua
8'5	Calcita (CaCO ₃)	Este pH es asociado con dinámicas de disolución / precipitación de calcita en <u>sistemas cerrados</u> a presiones atmosféricas
7'0	Calcita (CaCO ₃)	Este pH es asociado con dinámicas de disolución / precipitación de calcita en <u>sistemas abiertos</u> a presiones atmosféricas
6'5	Bicarbonato (HCO ₃ ⁻)	Límite superior de la interacción entre HCO ₃ ⁻ (aq) y H ₂ CO ₃ (aq)
6'5	Siderita (FeCO ₃)	Solamente en sistemas anóxicos; funciona más eficientemente en ausencia de HS ⁻
6'5	Feldespatos (aluminosilicatos de diferentes fórmulas)	Reacciones lentas que consumen acidez; muy importante en aguas subterráneas en ausencia de carbonatos, donde el tiempo de contacto agua / roca es muy largo
4'5	Ácido carbónico (H ₂ CO ₃)	Límite inferior de la interacción entre HCO ₃ ⁻ (aq) y H ₂ CO ₃ (aq)
4'5	Gibbsita (Al(OH) ₃)	Cambio brusco en la solubilidad de Al(OH) ₃ , acompañado por cambios en la actividad de H ⁺ liberado por la hidrólisis de Al ³⁺
3'5	Goethita (Fe(OH) ₃)	Con pH > 3'5, la solubilidad de Fe ³⁺ se limita fuertemente por la solubilidad de Fe(OH) ₃
2'5	Fe ²⁺ /Fe ³⁺	El balance protónico se ve fuertemente afectado por la dinámica entre estos dos iones de hierro
1'8	Jarosita (p.ej.: KFe ₃ ⁽³⁺⁾ (OH) ₆ (SO ₄) ₂)	Cinética de precipitación / disolución en aguas ácidas de mina etc, combate el rebajamiento de pH < 1'8



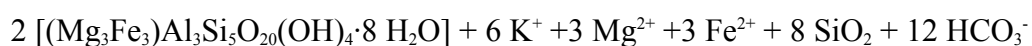
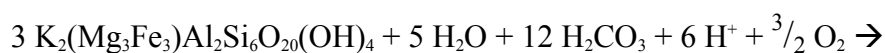
Y la sericita reacciona formando gibsita:



En cualquier caso, estas reacciones han de ser vistas como una simple representación del realmente complejo grupo de los minerales de arcilla y sus procesos de formación. En el caso de la plagioclasa, el camino de las reacciones de degradación es similar al del feldespato potásico y está acompañado de la liberación de sodio y/o calcio. Bajo condiciones de pH ácido la plagioclasa reaccionará para formar caolinita, mientras que a pH elevado se formará esmectita (Walder & Schuster, 1998).

Nesbitt & Jambor (1998) han mostrado el importante papel de los minerales máficos en los procesos de neutralización de los lodos de “Waite-Amulet”. Como en la degradación del feldespato, la descomposición de minerales félsicos favorece la formación de minerales arcillosos. La moscovita, el piroxeno y la anfíbolita se alteran a clorita. Mediante el decrecimiento del pH, la clorita se transforma a sericita, caolinita o montmorillonita magnésica. Los productos de la alteración de la biotita son hidrobiotita, una fase regularmente interestratificada de biotita-vermiculita, vermiculita y caolinita (Acker & Bricker, 1992; Malmström & Banwart, 1997). La conversión directa de la biotita en caolinita también ha sido descrita (Acker & Bricker, 1992).

La alteración de biotita a vermiculita puede ser descrita así:



Malmström & Banwart (1997) estudiaron la dependencia del pH de la disolución y la estequiometría de la biotita a 25°C. Encontraron que la liberación del potasio que se



encuentra interestratificado es relativamente rápida y se difunde controladamente en pocos días. La liberación de los iones periféricos (Mg, Al, Fe, Si) es mucho más lenta. Strömberg & Banwart (1994) sugirieron que, en ausencia de carbonatos los minerales primarios, particularmente la biotita, constituyen el mayor sumidero de la acidez proveniente de los drenajes ácidos de mina. En cualquier caso, esta afirmación debe ser considerada con cuidado, dado que en la vía de neutralización de la biotita también se libera Fe(II), lo que podría dar lugar a formación de acidez vía hidrólisis.

CONTABILIDAD ACIDO-BASE

Investigadores de la Universidad de Virginia Occidental comenzaron a desarrollar un sistema para contabilizar la producción potencial de ácidos y bases de los recubrimientos y capas interestratificadas con el carbón en diferentes lugares de aquel estado norteamericano, obteniendo perfiles del contenido en sulfuros y materiales neutralizantes asociados a numerosas columnas estratigráficas. De este modo se fue desarrollando el método *Acid-Base Account* (Grube *et al.*, 1973) y el concepto de neutralización potencial (NP) (Smith *et al.*, 1974) para designar el conjunto de materiales capaces de neutralizar la acidez que pudiera generarse por oxidación de los sulfuros presentes (normalmente piritita y marcasita). La traducción empleada aquí sigue el criterio de IGME (2003), que permite distinguir el método *Acid-Base Account* del *Acid-Base Balance*, para evaluar el potencial de generación de acidez en suelos mineros y substitutos de suelo, en los que se hace necesario considerar la acidez de intercambio iónico.

Las posteriores investigaciones realizadas confirmaron la utilidad del método (Smith *et al.*, 1975), que finalmente se incluyó en un manual de procedimientos de estudio en campo y en laboratorio de estériles y suelos mineros (Sobek *et al.*, 1978).

Básicamente, según se describe en Grube *et al.* (1973), se procede a evaluar cada una de las capas, de suelo o roca, que recubren o se intercalan con el carbón. El estudio se realiza sobre frentes mineros abiertos o testigos de sondeo. En cada una de las capas se



mide: color, dureza, aspereza, estructura de capas y efervescencia ante el ataque con HCl, y se analizan para pH, azufre pirítico o total y capacidad de neutralización potencial.

Los objetivos del método son (Skousen *et al.*, 1987):

- Identificar materiales potencialmente tóxicos o generadores de aguas ácidas.
- Identificar materiales calcáreos que puedan ser mezclados con los potencialmente generadores de acidez para su neutralización.
- Identificar materiales alternativos para recubrir superficies finales cuando los suelos naturales son delgados e infértiles o, en cualquier caso, se presentan en volúmenes insuficientes.

La Contabilidad Acido-Base realizada sobre muestras obtenidas mediante testigos de sondeo que atraviesan recubrimientos mineros utiliza cinco componentes:

- pH de la pasta saturada a partir de muestra molida.
- Capacidad de generación potencial de acidez (AP).
- Capacidad de neutralización potencial (NP).
- Tipo de roca.
- Espesor de la capa.

La medida de la capacidad de generación de acidez es el aspecto más clave y el más discutido hasta hoy. Normalmente se asume que el elemento más importante a la hora de producir acidez es el S en forma de sulfuro (pirítico), pero también intervienen otras formas de azufre. La realización completa del proceso de oxidación permite evaluar la acidez generada como cuatro moles de acidez por cada mol de FeS_2 . Sin embargo, este proceso no es simple y depende de muchos factores: pH, concentración, O_2 , temperatura, contenido de humedad, equilibrio de iones ferroso y férrico y presencia de bacterias (*Acidithiobacillus ferrooxidans* y *A. thiooxidans*, principalmente). Asumir que todo el proceso completo de oxidación del azufre pirítico de una capa se va a producir



implica aceptar que se está contando con la máxima capacidad de generación de acidez de la misma debida a los sulfuros de hierro presentes.

Cierto es que muchos recubrimientos contienen abundante S orgánico, a veces más que S pirítico (especialmente en minería de carbón). Este azufre orgánico es muy poco reactivo y no existen bases teóricas en la literatura que permitan afirmar que el azufre orgánico puede generar problemas de acidez en condiciones naturales (Sobek *et al*, 1987).

Por otro lado, la mayoría de iones ferrosos, hidrogeniones e iones sulfato liberados durante la oxidación de la piritita sufren posteriores reacciones. La mayoría del sulfato queda en solución y es lavado fuera del sistema, y el resto es absorbido o precipita como jarosita, swertmannita o yeso (en ambientes secos) (Van Breemen, 1982). Por todo lo dicho, la cuantificación de la acidez potencial a partir del contenido total en azufre puede considerarse precisa si todo el azufre está presente formando parte de mineral pirítico. La presencia de sulfatos o hidroxisulfatos, o la existencia de materia orgánica conteniendo azufre, daría lugar a que la estimación de la máxima capacidad de generación de acidez a través de S total fuera excesivamente alta. En tales casos, la determinación del S pirítico puede ser más fiable para evaluar la acidez potencial (Sobek *et al*, 1987), o la caracterización y medida de todas las especies de azufre presentes.

Según la mayoría de los autores que han trabajado con el método, el valor obtenido del % de azufre pirítico, multiplicado por el factor 31'25, permite obtener el número de toneladas de carbonato cálcico necesarias para neutralizar la acidez potencial que es susceptible de generarse en mil toneladas de material que contiene dicho azufre pirítico (partes por mil). Cravotta *et al*. (1990) apuntan que esto es válido desde el punto de vista estequiométrico siempre que se produzca una fuga de dióxido de carbono del sistema (pensando en estériles mineros de tipo escombro). En un sistema más cerrado, en el que no se produce la salida de CO₂, el poder de neutralización sería el doble (factor 62'5). Diversos estudios han mostrado que, en unas ocasiones el resultado es



mejor con el segundo de los factores (Brady & Cravotta, 1992), y en otros con el primero (Brady *et al.*, 1994). Dold (1996) aboga por el empleo de este último factor en la evaluación de “*tailings*”. En cualquier caso, la complejidad de los procesos que se producen en los lodos mineros, aconsejan dar un valor sólo orientativo a los resultados posibles de un análisis ABA, y complementarlo con más información.

La evaluación del contenido de bases (cationes básicos de cambio y carbonatos) es el segundo aspecto fundamental de la Contabilidad Acido-Base: la determinación de la capacidad de neutralización potencial (NP). El cálculo de la capacidad de neutralización potencial de todos los materiales presentes, susceptibles de poseer poder neutralizante de la acidez generada, se evalúa normalmente siguiendo un método clásico, más o menos modificado (Jackson, 1958). Aquí también pueden producirse errores derivados de la presencia de siderita. La siderita suele estar presente en los recubrimientos mineros de carbón y contribuye a incrementar el valor medido de NP, sin que en realidad quede claro que este compuesto sea capaz de proporcionar poder de neutralización, como ya se comentó.

La capacidad de neutralización potencial se expresa como porcentaje equivalente de carbonato cálcico, o como toneladas de carbonato cálcico por cada mil toneladas de material (multiplicando por diez el valor del %). El balance final se establece restando los valores de acidez y capacidad de neutralización potencial. Según WDEQ (1994), si dicha diferencia es menor de $-5 \text{ t CO}_3\text{Ca}/1000 \text{ t}$ de material, éste puede considerarse generador de acidez.

Skousen *et al* (1987) reunieron datos geológicos y geográficos de 56 lugares mineros en la zona oeste de Virginia, que permitieron estimar, por volúmenes de recubrimiento, los siguientes valores:

- Máximo Potencial de generación de Acidez (PA),
- Potencial de Neutralización (NP),
- Neutralización Potencial Neta (NNP=NP-PA),



- y la relación entre estos dos últimos (NP/NNP) para cada lugar.

Estos valores fueron relacionados con la calidad del agua de mina (tras su explotación) en manantiales o filtraciones de las fincas mineras. De este modo, los recubrimientos fueron evaluados usando tres métodos de cálculo sobre los anteriores valores. Se comprobó que existe poca relación entre el valor de PA por sí sólo y la calidad del agua de mina (tras su explotación). La relación de ésta con el valor de NP fue intermedia, y la NNP y la relación NP/NNP son los parámetros que muestran mayor precisión en la predicción, mostrando idénticos resultados en la predicción de la calidad del agua. Se estableció la siguiente clasificación en varias categorías:

- Valor de NP/NNP < 1: produciría drenaje ácido.
- $1 < \text{valor de NP/NNP} < 2$: puede producir tanto drenaje ácido como alcalino (se necesitarían más pruebas).
- Valor NP/NNP > 2: produciría drenaje alcalino.

En minería metálica se ha hecho habitual someter las muestras a examen al test denominado “Contabilidad Acido-Base Modificado” (Lawrence & Sheske, 1997). Según dichos autores, para predecir el comportamiento de una muestra de roca, normalmente se afirma que si la relación Potencial de Neutralización (NP)/ Potencial de Producción de Acidez (PA) es mayor de 3, entonces la muestra no generará aguas ácidas ($\text{PN/PA} > 3$). Si la proporción es $\text{PN/PA} < 1$, probablemente la muestra producirá aguas ácidas ($\text{PN} < \text{PA}$). Si se cumple $3 > \text{PN/PA} > 1$, normalmente no se puede decir con seguridad si la mezcla producirá o no lixiviados ácidos, empleando tan sólo el ensayo citado. Normalmente, es necesario efectuar ensayos cinéticos para determinar el comportamiento real de esa muestra.

En Perry (1998) es posible encontrar una buena revisión de los criterios que suelen emplearse para juzgar los resultados obtenidos después de aplicar el procedimiento de Contabilidad Ácido-Base a recubrimientos mineros.



La evaluación de acidez potencial por el método de Contabilidad Ácido-Base junto con la acidez de intercambio catiónico son las que se considera que deben ser equilibradas con materiales poseedores de poder neutralizante, según los criterios de la *Railroad Commission of Texas* (1998), para la elección y caracterización de estériles y substitutos del suelo, destinados a cubrir superficies finales en procesos de restauración. Estos criterios son los que fueron empleados en IGME (2003) para la evaluación de suelos mineros originados por minería de carbón en España.

Es necesario recordar que, en escombreras o suelos mineros, como los que se describen normalmente en la abundante bibliografía existente, una buena parte de los sulfuros de hierro pueden estar protegidos en los bloques y no estar accesibles a corto plazo a la oxidación. Por el contrario, en depósitos de lodos el oxígeno puede inmediatamente atacar en cuanto se forma una zona no saturada y, debido a la fina granulometría, la mayor parte de los sulfuros es accesible a la oxidación, pero también es accesible la mayor parte del potencial de neutralización.

Es importante recalcar que los valores resultantes de la Contabilidad Ácido-Base son meramente orientativos, puesto que no se considera la cinética de las reacciones ni la accesibilidad y reactividad de la pirita y los carbonatos. Por otro lado, no se considera la existencia de minerales secundarios generadores de acidez. Un típico resultado ABA para la zona oxidada de una balsa minera es cero (Dold & Fontboté, 2001), puesto que pueden haberse consumido todos los sulfuros y carbonatos. Sin embargo, la presencia de jarosita o schwertmannita en dicha zona convierte a dicho material en susceptible de generar más acidez. El valor de los resultados del test ABA se incrementa mucho si se tiene conocimiento de la composición química y mineralógica, y unas buenas observaciones de campo.



GEOQUÍMICA DE LOS RESIDUOS

Caracterización mediante extracciones secuenciales

La extracción secuencial selectiva de elementos aplicada a muestras geoquímicas, usando diferentes reactivos, es un procedimiento rutinario para determinar la distribución de metales por fases minerales sobre materiales alterados (suelos, sedimentos y residuos). Inicialmente, las extracciones secuenciales fueron utilizadas principalmente para estudiar la especiación química de metales traza en suelos y sedimentos (Tessier *et al.*, 1979), como procedimiento para hacer estimaciones del estado, la biodisponibilidad y la movilidad de los elementos. Posteriormente, varias técnicas y rutinas de extracción secuencial han sido desarrolladas para ayudar en la interpretación de datos geoquímicos mediante la medida de la diferente movilidad de los elementos en ambientes de superficie o en los que es posible una cierta alteración o intemperización (Tessier *et al.*, 1979; Hoffman & Fletcher, 1979; Gatehouse *et al.*, 1977). El análisis mediante extracción secuencial ha sido aplicado para valorar problemas medioambientales a través de la estimación de la biodisponibilidad de metales potencialmente tóxicos como cromo, plomo, mercurio y cadmio en sedimentos o suelos contaminados (Campbell *et al.*, 1988). En los esquemas de extracción secuencial se emplean, pues, diferentes extractantes cuya función consiste en la disolución selectiva de ciertas fracciones o fases minerales del material estudiado que contienen los metales. Junto a la *selectividad* de los reactivos extractantes hay que considerar su *eficiencia* o capacidad para liberar de forma cuantitativa un elemento asociado a una determinada fase, o vinculado a un tipo de unión. La evaluación de la eficiencia se logra al aplicar los extractantes a fases modelo que contienen cantidades conocidas de elementos (Kheboian & Bauer, 1987). La eficiencia del procedimiento de extracción, para extraer selectivamente todos los metales de las muestras, tanto como la calidad de los datos obtenidos, son importantes para la interpretación fidedigna de los resultados del análisis secuencial.



Diversas investigaciones realizadas han sido enfocadas a establecer la secuencia de extracción más apropiada para el tratamiento de diferentes muestras tipo, y para mejorar la eficiencia del método de extracción (Rose, 1975; Chao & Sanzolone, 1992; Papp *et al.*, 1991; Hall *et al.*, 1996). Algunos estudios realizados han analizado de qué forma influye la fracción granulométrica elegida en los resultados de la extracción secuencial, así como la influencia de la composición mineralógica en la selección de los procedimientos operativos (Leinz *et al.*, 2000).

Las extracciones secuenciales usadas normalmente en residuos mineros intentan discernir las siguientes fases de especiación para los metales:

- Solubles en agua
- De intercambio catiónico
- Ligados a carbonatos
- Asociados a óxidos amorfos de hierro y manganeso
- Ligados a óxidos de hierro cristalinos
- Sulfuros metálicos
- Residual o formando parte de silicatos.

A veces se incluye un paso inicial de extracción para determinar los metales ligados a la materia orgánica. En ocasiones, una digestión completa suele ser elegida para el paso final de la extracción secuencial, utilizando una mezcla de ácidos concentrados (fluorhídrico-perclórico-nítrico-clorhídrico) que a su vez es un poderoso agente oxidante. Esta mezcla disolverá la mayor parte de los minerales con silicatos, óxidos y sulfatos que se encuentran en los materiales de estudio. Ciertos aluminosilicatos y minerales oxidados, no obstante, son resistentes al ataque mediante esta mezcla de ácidos y son sólo disueltos parcialmente (Chao & Sanzolone, 1992).



Leinz *et al.* (2000) han investigado las posibilidades de la técnica de análisis por fraccionamiento en siete pasos para conocer los estados en los que están presentes los metales en residuos mineros. Dold (1996) empleó tests de cinética de disolución para afinar la rutina de extracción secuencial sobre lodos mineros de carácter pirítico. La secuencia de extracción en siete pasos propuesta por dicho autor y ampliamente utilizada en sus trabajos sobre lodos mineros es comentada más adelante.

CARACTERIZACIÓN DE MINERALES EN DEPÓSITOS DE LODOS INACTIVOS

La combinación de información sobre la mineralogía presente en los depósitos de lodos con los datos geoquímicos incrementa enormemente el conocimiento global de los procesos que tienen lugar en los mismos. Como ya se ha dicho, la oxidación de los residuos ricos en sulfuros de hierro genera una amplia variedad de minerales secundarios. La mineralogía puede proporcionar datos sobre las reacciones que están regulando la concentración de elementos disueltos, así como servir de indicador para la mejor distinción de zonas oxidadas o no oxidadas. Por ejemplo, procesos semejantes a los que dan lugar a la formación de gossan o a enriquecimientos supergénicos, pueden también estar ocurriendo en los residuos mineros (Boorman & Watson, 1976; Blowes & Jambor, 1990). La mineralogía es también útil para juzgar el potencial de generación de acidez de los residuos. Jambor (1994) propone una secuencia general para las tendencias de oxidación entre los sulfuros típicos en lodos mineros, la cual va de los más rápidamente atacados a los más resistentes: pirrotina>galena-esfalerita>pirita>arsenopirita>calcopirita.

Bigham *et al.* (1996) y Schwertmann *et al.* (1995) establecieron un modelo biogeoquímico de los minerales de hierro típicos de drenajes ácidos de minas: la jarosita se forma bajo las condiciones de mayor acidez y con mayores concentraciones de SO_4 (pH 1.5-3 y $[\text{SO}_4] > 3000$ mg/l), seguida de la schwertmannita (pH 3-4, $[\text{SO}_4] = 1000$ -3000 mg/l) y la goethita (pH < 6, $[\text{SO}_4] < 1000$ mg/l). La ferrihidrita, requiere para su formación de la participación de bacterias que viven a pH_s cercanos a la neutralidad



(pH>5) y la presencia de sílice disuelta o materia orgánica. Murad & Rojík (2004) ofrecen una interesante revisión sobre los aspectos mineralógicos asociados a las aguas ácidas de mina, desde las fases iniciales de oxidación de la pirita a sulfatos más o menos hidratados de Fe (II) hasta los clásicos productos finales: los oxi-hidroxisulfatos jarosita, schwertmannita, y los oxi-hidróxidos goethita y ferrihidrita.

Obviamente, muchas veces los muestreos que se realicen en depósitos de lodos con objeto de investigar la mineralogía han de ser cuidadosos, incluso quirúrgicos en aquellos puntos en los que se considere necesario. Lo ideal sería conservar las muestras hasta su análisis en ausencia de oxígeno, lo que no siempre es posible en la práctica.

La presencia de un número importante de fases secundarias (solubles, metaestables y paracrystalinas), típicas de los residuos mineros, dificultan la preparación y análisis de las muestras. Otra limitación a tener en cuenta, es que muchas especies minerales de importancia en la movilización de metales, pueden estar en pequeñas concentraciones o ser amorfas, y por tanto indetectables con la técnica de difracción de rayos X (DRX). Por ejemplo, la schwertmannita (idealmente $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$ ó $\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)_3$), que fue inicialmente reconocida en diversos drenajes mineros ricos en metales pesados y sulfatos (Bigham *et al.*, 1990, 1994, 1996; Childs *et al.*, 1998; Schwertmann *et al.*, 1995; Yu *et al.*, 1998) presenta problemas para su identificación. Dold (1996) aplicó el método de difracción diferencial de rayos X (DXRD) para detectar dicho mineral en la zona de oxidación de dos depósitos de lodos ricos en sulfuros, encontrando que aparece como una significativa fase secundaria acompañante de la jarosita $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ y un mineral interestratificado de tipo vermiculita.

La ferrihidrita, como ocurre con la schwertmannita, también presenta dificultades para su identificación debido a que forma pequeñas partículas de 10 nm o menores y sus puntas de difractómetro o las líneas de espectroscopia Mössbauer aparecen “manchadas”.



La identificación de ambos tipos de minerales, sin embargo, no deja de tener interés, por el importante papel que pueden jugar en la adsorción o incorporación de elementos traza, debido a su elevada superficie específica y reactividad química (Davis & Kent, 1990; Dold *et al.*, 1999; Dold & Fontboté, 2001; Dold, 2003)

PROCESOS DE DIFERENCIACIÓN VERTICAL EN DEPÓSITOS DE LODOS MINEROS.

La disponibilidad de oxígeno dentro de una masa de residuos mineros puede tener un importante efecto sobre la oxidación de los sulfuros y en la generación de aguas ácidas (Strömberg, 1997). En las secciones no saturadas el mecanismo dominante es la difusión (Nicholson *et al.*, 1989). La difusión efectiva es muy sensible al grado de saturación por agua. Así, una primera y clara consecuencia del progresivo descenso de la capa freática en una balsa es el claro aumento de la posibilidad de oxidación de los materiales superiores más secos.

En un trabajo que ya es una referencia clásica Blowes & Jambor (1990) estudiaron las balsas de lodos en la antigua mina de Zn y Cu Waite Amulet en Canadá, comparando datos geoquímicos y mineralógicos detallados con perfiles geoquímicos de agua intersticial. Una conclusión importante de este trabajo fue que las balsas podían ser subdivididas (verticalmente) en tres grandes zonas: una zona superior de oxidación donde los sulfuros son oxidados, una zona intermedia donde están ocurriendo tanto la oxidación del sulfuro como reacciones de neutralización, y una zona no oxidada

Estudios sobre balsas de pirrotina en la antigua mina de Cu Laver, en el norte de Suecia, mostraron que el frente de oxidación puede llegar a ser muy nítido y bien definido, y que existe una franja justo debajo de este frente de oxidación en la que se da un enriquecimiento secundario de Cu (Holmström *et al.*, 1999). Este enriquecimiento secundario es causado tanto por la adsorción en las superficies del mineral, como por la precipitación de minerales secundarios. Moncur *et al.* (2003) descubrieron una capa cementada que controla la entrada y movimiento de agua a un metro de profundidad,



dentro de un depósito de lodos inicialmente ricos en pirita y pirrotina y expuestos a la intemperie durante más de 70 años. Dicha capa subyace a un espesor de lodos oxidados y lo separa de los lodos todavía no oxidados, estando formada por una acumulación de minerales secundarios tales como melanterita, rozenita, jarosita, goethita y yeso. Situaciones similares han sido y son descritas en otros lugares y referidas en tratados sobre la temática que nos ocupa (p. ej. Jambor & Blowes 1994; Morin & Hutt, 1997).

Excepcionalmente, Dold *et al.* (1996) encontraron una estratificación geoquímica que era la inversa del patrón típico: lodos de la zona superior no se encontraban oxidados con un color gris verdoso, un tamaño de grano de arena fina, y un pH de 7 a 8, mientras que los lodos más profundos se encontraban oxidados con un color marrón rojizo a 5-8 m, un tamaño de grano arcilloso, y un pH de 4. Entre estas dos zonas se encontraba una zona intermedia (heterogénea), con capas oxidadas y reducidas entremezcladas. La parte superior de esta zona intermedia coincidía con la lámina de agua creada por la infiltración. De acuerdo con el color y el pH, la mineralogía mostró que la cantidad de pirita era mayor en la zona superior no oxidada, disminuyendo con la profundidad hasta caer por debajo de los límites de detección en la parte superior de la zona de oxidación. Así como la pirita decrecía con la profundidad, los sulfatos aumentaban (jarosita y yeso). La presencia de jarosita sugería la existencia de un agua muy ácida ($\text{pH} < 2$) que fluía a través de las zonas heterogénea y oxidada, pero los menores pH obtenidos (cerca de 4) no son coherentes con esta suposición. Aún así, se encontró calcita en las zonas heterogénea y no oxidada, lo que concuerda con el pH cercano a la neutralidad. Una explicación de este extraño caso puede ser que la precipitación de minerales secundarios estaba rellenando los espacios intersticiales y proporcionando impermeabilidad a los lodos más profundos, dejando una capa colgante de agua.

A pesar de todo lo dicho, pocos estudios han sido realizados buscando establecer los balances geoquímicos de masas, de modo que se pudiera cuantificar la importancia de los diversos procesos. Como ejemplo Ljungberg & Öhlander (2001) mostraron (mediante detallados estudios de campo de las balsas de la mina de Cu abandonada Laver al norte de Suecia) que menos del 10% de la cantidad total de Cu y Zn,



anualmente liberado por oxidación/degradación, abandona las balsas junto con el agua de drenaje. La restante cantidad de metales (más del 90%) es retenida en las balsas mediante procesos secundarios. El Zn es retenido en gran volumen dentro de las balsas mediante adsorción en la superficie de minerales, mientras que el Cu es enriquecido en la estrecha zona de diferenciación inmediatamente debajo del frente de oxidación descrito más arriba (Hölmstrom *et al.*, 1999). La liberación del Cu en la salida del agua es controlada por desorción y disolución de minerales secundarios desde la zona rica en Cu, moviéndose a niveles inferiores llegando hasta la lámina de agua subterránea.

REVISIÓN SOBRE MÉTODOS ANALÍTICOS.

A continuación se ofrece una revisión de literatura sobre métodos analíticos, incluyendo finalmente (como ANEJOS I y II) una extensa lista de bibliografía selecta, y una recopilación de algunos trabajos de especial interés científico relacionados con la temática abordada por el proyecto del IGME. No se entrará aquí a detallar aspectos importantes, tales como los relacionados con el control de calidad de los ensayos, el tipo de material de laboratorio, la pureza de los reactivos, ni la completa secuencia de operaciones a realizar en cada uno de ellos, puesto que tales aspectos son descritos adecuadamente en las referencias que se aportan en sucesivas páginas o en obras generales.

TOMA DE MUESTRAS Y MEDIDAS DE CAMPO

La mayoría de los estudios realizados sobre balsas mineras han dirigido la toma de muestras a diversas profundidades para identificar la posible diferenciación vertical. Por citar una excepción, Jung *et al.* (2001) utilizan un muestreo superficial sobre depósitos de residuos mineros (incluyendo balsas), tomando muestras compuestas de 10 submuestras hasta 15 cm de profundidad. Esta sistemática de trabajo es semejante a la empleada por Smith *et al.*, (2000) para evaluaciones ambientales sobre escombreras y pilas de residuos.



Heikkinen & Räisänen (2003) muestrearon del siguiente modo una balsa minera en Hitura (Finlandia):

- Muestreo mediante sondeo con recuperación de testigo de columnas de material hasta el contacto con los materiales cuaternarios subyacentes, para obtener muestras alteradas, con objeto de realizar una caracterización geoquímica.
- Muestreo en cilindros de aluminio de muestras inalteradas tomadas en caras de calicatas de 80 cm de profundidad. Dichas muestras son impregnadas de resina de poliéster en el laboratorio para la preparación de secciones delgadas.

Lo más útil, tal vez sea una combinación de calicata abierta con azada y sondeo. Una calicata excavada hasta sobrepasar la frontera entre el espesor oxidado y la masa subyacente no oxidada, permitirá apreciar con mayor nitidez y detalle el aspecto de las franjas que normalmente tienen mayor interés desde el punto de vista ambiental y, posiblemente, minero. Igualmente, permite la toma de muestras de mayor tamaño y el arranque de “losas” o “*hardpans*” de materiales diferenciados por fino que sea el espesor, lo que consigue escalonando las paredes de la calicata.

Alcanzado el teórico límite inferior de la zona de oxidación es posible plantear la continuación del muestreo con muestreadores especializados (tipo COBRA) o mediante sondeos de tipo geotécnico. A su vez, la toma de muestras con saca-testigos cerrados impide la observación en campo y tiene limitaciones en cuanto a la profundidad alcanzada. El método de muestreo sistemático que más puede interesar en estos casos es el sondeo de tipo geotécnico con extracción de testigo continuo. Los sondeos de tipo geotécnico se caracterizan por la ligereza, versatilidad y fácil desplazamiento de las máquinas. Por razones de seguridad y eficacia habrá de contarse con el concurso de una empresa especializada para la realización de los sondeos.

Por otro lado, la caracterización de sales o precipitados que pueden aparecer en las superficies externas de los depósitos, especialmente en climas secos, es importante por



la posibilidad de redisolución y transporte en épocas lluviosas, por lo que puede ser de interés la obtención de algunas muestras pequeñas mediante cava o raspado en superficies con presencia de precipitados, o en los rastros que hayan podido dejar surgencias o derrames de aguas ácidas ligados a las balsas estudiadas. De forma general, estas muestras pueden ser tratadas como las muestras de lodos, procurando, en todo caso, propiciar su secado rápido y su análisis en el menor tiempo posible.

Así mismo, cualquier agua “subterránea” encontrada es susceptible de ser muestreada y medido el nivel piezométrico, cuando esta circunstancia se presente en un depósito de lodos. Las aguas superficiales deben considerarse como muestras potenciales (arroyos de la red de drenaje, surgencias, encharcamientos, etc.). Los datos mínimos de campo incluyen: localización, fecha y caudal aproximado en cauces naturales.

La toma de cualquier muestra de agua debe realizarse en recipientes de polietileno lavados previamente en el laboratorio con ácido nítrico diluido y tres veces con el agua objeto a muestrear (Bubb & Lester, 1994).

Cada muestra de agua debe ser analizada en campo, como mínimo para la obtención de medidas de temperatura, pH, Eh y conductividad. De cada muestra de agua se obtienen tres:

- Muestra original para medidas en laboratorio de los parámetros: pH, Eh, conductividad, alcalinidad y oxígeno disuelto.
- Muestra filtrada con filtro de 0,45 μm (y si fuera posible de 0,2 μm), para medida de aniones.
- Muestra filtrada y acidulada hasta $\text{pH} < 2$ para medida de cationes.

El pH de las muestras de agua puede ser determinado con un pH-metro portátil. En el mercado existen aparatos con lectura digital a la centésima, que suelen emplear un electrodo combinado de vidrio-calomelano.



La temperatura en las aguas es un parámetro importante por su efecto en otras propiedades, como por ejemplo, la aceleración de las reacciones químicas, la reducción de la solubilidad de los gases, la intensificación de sabores y olores, etc. La temperatura viene afectada por la época de la determinación, el caudal, la hora del día y la calidad del agua. Se puede medir con un sensor graduado que muchas veces viene incorporado a los pH-metros de campo.

En aguas es posible obtener buenas medidas directas de pH, Eh, temperatura, oxígeno disuelto y conductividad eléctrica empleando instrumentos portátiles con sus correspondientes sondas, y asegurando una buena calibración con soluciones estandarizadas.

Si se plantea obtener información sobre el estado de oxidación del hierro, convendrá obtener medidas in situ, empleando kits expresamente diseñados, que incluyen reactivos e indicadores para realizar titulaciones cómodas y rápidas. Esto mismo es posible hacerlo para medir acidez y alcalinidad del agua.

Las muestras se han de filtrar a través de una membrana de acetato celulosa de 0,45 μm para eliminar las arcillas finas y muchos coloides que llevan las aguas (Schalscha & Ahumada, 1998; Kebbekus & Mitra, 1998; Van Geen *et al.*, 1999). Tras la filtración se acidifica a pH 2 con ácido nítrico para mantener en solución los metales pesados, con el objeto de evitar precipitaciones de hidróxidos (Van Ryssen *et al.*, 1988). Para la determinación de los cloruros, nitratos, residuo seco no se acidifica. Es conveniente que las muestras se trasladen al laboratorio en nevera a una temperatura –idealmente– de 4°C, con objeto de evitar posibles alteraciones químicas de las mismas durante el tiempo que transcurre entre la toma de muestras y su análisis. El laboratorio debe mantener las muestras en frigorífico y lo ideal es analizarlas antes de transcurridas dos semanas.



ANÁLISIS FÍSICOS

Strömberg & Banwart (1999) investigaron la dimensión granulométrica de residuos mineros que contribuye significativamente a la generación de acidez y alcalinidad. Concluyeron que la fracción inferior a 0,25 mm dentro de los residuos es, presumiblemente, la que tiene mucha mayor influencia en los procesos de alteración que el resto de fracciones. El análisis granulométrico más cómodo combina la operación con una serie de tamices para las fracciones mayores (arenosas) junto al empleo de aparatos automatizados de medida basados en la velocidad de sedimentación.

El porcentaje de humedad se determina sobre muestras de tierra fina seca al aire, sometiéndolas a un secado en estufa (a 150° C durante 25 horas). Permite hacer correcciones para proporcionar valores de parámetros físicos sobre la base de material secado en estufa. Como todos los contenidos de agua en materiales tipo suelo, depende de la textura del mismo, y también de la mineralogía, al tratarse de una medida aproximada del agua higroscópica retenida.

La medida de la humedad de las muestras, junto con el conocimiento de la profundidad de origen de cada una de ellas y del tiempo atmosférico en los días precedentes puede informar sobre la hidrología del depósito de residuos.

La medida del color Munsell, tanto en húmedo como en seco, también es un aspecto importante. Los colores de las precipitados también pueden orientar sobre los tipos de minerales presentes (Murad & Rojík, 2003), como más adelante se comenta, aunque con claras limitaciones.



ANÁLISIS QUÍMICOS

Análisis del extracto de saturación

El extracto de saturación es obtenido a partir de filtrado con succión de la pasta saturada. El extracto de saturación es la menor dilución posible compatible con extracción cómoda. En suelos, es el método más común para medir la conductividad eléctrica (CE_s en extracto de saturación) y para pruebas de salinidad y alcalinidad. En dicho extracto se pueden obtener diversas medidas, entre ellas el pH y la conductividad eléctrica que interesan especialmente en la caracterización de lodos.

El punto de saturación se obtiene cuando la totalidad de los espacios porosos están ocupados por agua. La pasta saturada se prepara agregando agua destilada a las muestras de suelo o material granular fino y agitando con una espátula. De vez en cuando la muestra debe consolidarse golpeando el recipiente con cuidado sobre la mesa de trabajo. La pasta, al saturarse, brilla por la reflexión de la luz, fluye ligeramente si se inclina el recipiente y se desliza fácilmente de la espátula, excepto en el caso de muestras con alto contenido en arcilla. La pasta no debe acumular agua en la superficie, perder brillo o endurecerse. Una vez formada, es posible obtener el extracto de saturación. Para ello, la pasta saturada se coloca en un embudo con papel de filtro y se aplica vacío. El extracto se recibe en un tubo de ensayo o en una botella. Si el filtrado inicial es turbio, se debe descartar. La extracción al vacío debe de terminarse cuando empiece a pasar aire por el filtro. El porcentaje de saturación es el tanto por ciento de centímetros cúbicos empleados para formar la pasta en relación a los gramos de muestra usados.

En campo, con mucha menor precisión lógicamente, puede medirse el pH en una rudimentaria pasta saturada o en una mezcla 1/1 (v:v) de muestra y agua destilada.



Análisis elemental

El análisis cuantitativo de elementos mayores tales como C, N, H, S y O se realiza normalmente mediante la combustión de las muestras a alta temperatura (de 950 a 1100°C). Con ello se consigue convertir los compuestos de dichos elementos en gases simples (CO_2 , N_2 , H_2O y SO_2) los cuales son separados y medidos. Los aparatos empleados para la realización de estas mediciones se denominan analizadores elementales.

Análisis de contenidos totales en metales o elementos traza

Cualquier método de disolución total debe conjugar el poder solubilizante del HF para los minerales de la arcilla con la capacidad de ataque del HNO_3 , HClO_4 , y/o HCl para los constituyentes orgánicos de los suelos. Por otro lado, si se considera el hecho comprobado de la disolución incompleta de algunos tipos de arcilla por la acción del HF, se concluye sobre la necesidad de la acción conjunta de varios ácidos (HF, HNO_3 , HCl) para la solubilización completa de una muestra de material tipo suelo.

Los procedimientos convencionales de ataque, cualquiera que sea, requieren numerosas horas de trabajo, e implican, generalmente, numerosas pérdidas. Por ello, diversos autores han estudiado el empleo de otros dispositivos (tales como reactores cerrados de Teflon) para el ataque de las muestras. Así, Wilson *et al.* (1997) afirman que las mayores recuperaciones en la extracción total de los diversos elementos presentes en un suelo se logra mediante un ataque con HF y agua regia (1:3, HNO_3 :HCl) en bomba de Teflón, introducida en estufa u otros dispositivos de aporte de calor.

No obstante, otros autores (Kirchner *et al.*, 1988) afirman que la elección del reactivo ácido utilizado en el ataque depende de la técnica empleada para la determinación final de los elementos presentes en la muestra. De este modo, se aconseja el agua regia si es preciso emplear la absorción atómica con cámara de grafito, mientras que, para trabajar con llama es preferible el empleo de ácido nítrico. Más recientemente se ha propuesto el



uso de dispositivos de microondas con objeto de reducir el tiempo de ataque de la muestra e incrementar la recuperación de la extracción (USEPA, 1990; Stilweel, 1993; Krishnamurti *et al.*, 1994). Las digestiones inducidas por microondas tienen otras ventajas adicionales como la reducción de las pérdidas, el empleo de cantidades inferiores de reactivos (Nieuwenhuize *et al.*, 1991) y un mayor control de las condiciones experimentales que en otros dispositivos de calentamiento tradicionales (Kalra *et al.*, 1989), lo que permite una mayor reproducibilidad de las experiencias.

Análisis mediante extracción secuencial

Cuando entre los objetivos del estudio está la realización de evaluaciones ambientales, es corriente que se analicen datos sobre la presencia total de elementos en suelos o sedimentos, aunque también es frecuente –y más útil– utilizar esta información en conjunción con otros análisis realizados sobre extractos resultantes de disoluciones más selectivas (ditionito-citrato u oxalato amónico, por ejemplo) para conocer el impacto ambiental potencial de los suelos, sedimentos o residuos granulares contaminados (Holmgren *et al.*, 1992). Un paso más en el conocimiento del estatus de los elementos en el material investigado es llegar a definir los componentes químicos a las que los elementos están ligados, tal como los elementos unidos a óxidos de manganeso (liberados con clorhidrato de hidroxilamina) o los ligados a la materia orgánica (liberados con pirofosfato potásico o con peróxido de hidrógeno).

A veces, puede interesar la simple discriminación entre el metal *altamente biodisponible*, que se adsorbe de forma inespecífica (por intercambio iónico o difusión) y el elemento o fracción *biodisponible*, constituida por metales adsorbidos de forma más específica, a través de procesos de intercambio de ligando y competencia aniónica. Los primeros se extraen con una disolución de KCl 0'25 M, durante 0'5 h a 22°C; mientras que los segundos precisan de una disolución de KH₂PO₄ 0'1 M, durante 0'5 h. Finalmente, combinando reactivos como Pb(NO₃)₂ + 0'1 M Ca(NO₃)₂, se liberan los iones metálicos unidos de forma covalente a grupos funcionales orgánicos u oxidantes (Ramamoorthy & Rust, 1978). Todos estos procesos de extracción se llevan a cabo pH neutro.



Otro ejemplo es el de la liberación de metales presentes en los sedimentos por la acción de un *medio ácido*, proceso que se origina con frecuencia en situaciones ambientales. Suele caracterizarse con reactivos como tampón ácido acético-acetato sódico (pH 5), ácido nítrico diluido (0'01 M), o mezcla de 0'44 M CH₃COOH + 0'1 M Ca(NO₃)₂ (Nelson & Melsted, 1955). La selección de estos reactivos es generalmente fundamental, ya que a veces no se consigue una buena discriminación entre metales de distinta categoría, como metal intercambiable y metal asociado a carbonato, cuando se emplea NaAc-HAc 1M a pH 5 durante 5 h en una sola extracción, o durante 2 horas en dos extracciones sucesivas.

Un método de solubilización de los óxidos de hierro cristalinos requiere el empleo de 0'175 M (NH₄)₂C₂O₄ + 0'1 M H₂C₂O₄, a una temperatura de 85 °C, sometiendo además a la muestra a la acción de una radiación UV durante 3 h (De Endredy, 1963).

Martín *et al.* (1984) utilizaron un proceso de extracción de dos pasos sobre alrededor de 2000 muestras de sedimentos fluviales europeos. Primero pusieron en disolución los metales ligados a carbonatos mediante un lavado con acetato amónico, para después extraer los metales presentes en óxidos de hierro y manganeso con oxalato amónico.

Una buena revisión general sobre el empleo de diferentes reactivos para extracción de metales en suelos y lodos de depuradora y suelos tratados puede encontrarse en Beckett (1989).

Las extracciones secuenciales emplean reactivos químicos con poder lixivante creciente, los cuales producen extractos acuosos en los que se mide las concentraciones de los metales liberados a partir de la muestra. La información obtenida mediante estas extracciones secuenciales permiten establecer concentraciones de metales ligadas a las distintas fases solidas e inferir su posible movilización, así como la caracterización de los procesos biogeoquímicos que se producen. La biodisponibilidad y movilidad de los metales decrecen en el mismo orden que la secuencia de extracción (Harrison *et al.*,



1981). Empleando estos esquemas, se obtiene una información con un estimable valor potencial en la predicción de la biodisponibilidad, velocidad de lixiviado o movilidad de los elementos, así como las transformaciones posibles que pueden producirse entre distintas formas químicas del mismo elemento presentes en los suelos, sedimentos o residuos. Sin embargo, en el empleo de estos reactivos de forma secuencial, constituyendo un esquema de fraccionamiento, es necesario tener en cuenta la selectividad de los mismos, evitando o minimizando la posible solubilización de más de una fase con un sólo extractante.

Conviene recordar que la mayor parte de los procesos que controlan la movilidad y biodisponibilidad de metales están influidos por los cambios de pH. Los valores típicos de pH en el medio natural varían ampliamente: en los suelos se encuentran en el rango 4 a 9 (Baas-Becking, 1960) e incluso alcanzan valores más altos; en los sedimentos marinos, los valores normales de pH son 6-8; y en zonas mineras se pueden alcanzar valores de pH 2. Un descenso en el pH produce la liberación de los metales del suelo o sedimento, los cuales pueden servir de micronutrientes para las plantas o alcanzar niveles tóxicos para los diversos organismos. Por tanto, es necesario evaluar la concentración de metal liberado a los distintos pH_s que puedan afectar al medio natural. Para ello se han desarrollado métodos de *acidificación progresiva*, que evalúan la cantidad de metal liberado en sistemas naturales mediante cambios de pH (Lyle *et al.*, 1984) o en experiencias de laboratorio en las que el material se trata con soluciones amortiguadoras (Trefry & Metz, 1984) o con ácidos fuertes a distintas concentraciones (Gambrell *et al.*, 1980). La extracción secuencial muestra la distribución del metal en las distintas fases, mientras que la acidificación sucesiva informa sobre la liberación de metal a partir del material cuando cambian las condiciones de pH del medio. Se han comparado los resultados obtenidos con el método de la acidificación progresiva con el esquema de extracción secuencial de Tessier (Tessier *et al.*, 1979), llegándose a la conclusión de que la información obtenida por ambos procedimientos puede ser complementaria.



A pesar de las ventajas aparejadas al empleo de los análisis diferenciales o secuenciales, estos presentan también problemas en la interpretación de los datos, con objeto de obtener previsiones correctas sobre los posibles procesos de movilización de los elementos. Por ello, la selección de un esquema de especiación adecuado para cada problemática ambiental concreta, y su optimización, constituye un tema fundamental de estudio.

Los esquemas de extracción secuencial propuestos en la bibliografía son numerosos, entre ellos destacamos el clásico método de Tessier *et al.*(1979) en cinco fracciones, con las siguientes condiciones de trabajo recomendadas:

1. Intercambiable: 8 ml MgCl_2 1M; pH 7; 1h.
2. Unido a carbonatos: 8 ml NaOAc/HOAc 1M; pH 5; 5h.
3. Unido a óxidos de hierro y manganeso: $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 0'04 M + HOAc 25%(v/v); 96°C
4. Unido a materia orgánica: H_2O_2 30% + HNO_3 , pH 2, 85°C + NH_4OAc 3.2 M
5. Residual: HF y HClO_4

Jung *et al.* (2001) utilizan un procedimiento de extracción secuencial que distingue seis fracciones: fracción de cambio (MgCl_2 1M), ligada a carbonatos (CH_3COOH , 0'16 M), ligada a óxidos de manganeso ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, 0'1M), ligada a óxidos de hierro ($\text{NH}_4\text{-Ox}$, 0'2M), oxidable (H_2O_2 , 30% y $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, 1M; KClO_3 y HCl para el As) y residual (agua regia).

Dold (2003b) ha adaptado una secuencia de extracción en siete pasos pensando en la concreta problemática de la caracterización geoquímica de residuos mineros inicialmente ricos en sulfuros procedentes de la explotación de cobre. Los pasos son los siguientes:



- Agua destilada (50 ml por 1 g de muestra, agitando durante una hora a temperatura ambiente): se disuelven el yeso y las sales metálicas como calcantita o pickeringita.
- Acetato amónico 1M a pH 4,5, agitando durante dos horas a temperatura ambiente: se extrae la fracción de cambio y la ligada a carbonato cálcico.
- Oxalato amónico 0,2 M, a pH 3, agitando durante una hora en oscuridad: disuelve completamente oxihidróxidos e hidroxisulfatos de Fe (III) tales como swertmannita y ferrihidrita de dos líneas.
- Oxalato amónico 0,2 M, a pH 3, en baño de agua a 80° C, agitando durante dos horas: disuelve todos los minerales secundarios de Fe(III).
- Agua oxigenada al 35% en baño de agua durante una hora: se disuelven la materia orgánica y los sulfuros supergénicos de cobre (covelita y calcosina).
- Ácido clorhídrico y clorato potásico, seguido de ácido nítrico 4M : se disuelven los sulfuros primarios
- Mezcla de ácidos clorhídrico, fluorhídrico, nítrico y perclórico: para atacar los contenidos residuales en silicatos.

En el trabajo citado (Dold, 2003b) se encuentra también una revisión y digresión excelentes sobre el empleo de extracciones secuenciales en residuos mineros.

Análisis instrumental para elementos traza

Las técnicas analíticas para el análisis de metales pesados y elementos traza son muy diversas y su elección depende del rango de concentración en que se encuentra el metal en la muestra y del tipo de metal analizado. Las técnicas usuales son las siguientes:

- Espectrometría de absorción atómica de llama (AAS)
- Espectrometría de absorción atómica con atomización electrotérmica (GFAAS)
- Espectrometría de absorción atómica con generación de hidruros (HGAAS)



- Espectrometría de absorción atómica con técnica de vapor frío (CVAAS)
- Espectrometría de fluorescencia atómica (AFS)
- Espectrometría de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES)
- Espectrometría de plasma acoplado inductivamente con detector de masas (ICP-MS)
- Espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF).

Todos estos métodos pueden usarse prácticamente para todos los elementos/metales pesados, si bien CVAAS y AFS están diseñados para la determinación de Hg, y HGAAS junto con AFS resultan especialmente útiles para elementos/metales pesados formadores de hidruros, tales como As, Se, Sb y Sn.

La elección de un método para un elemento concreto depende de la cantidad o concentración que se espere encontrar de dicho elemento en la muestra, siendo con frecuencia necesario disponer de varios métodos para evaluar la presencia todos los elementos presentes en una muestra.

Las técnicas analíticas multielementales y automatizadas resultan particularmente útiles al ser generadoras de grandes series de datos con una inversión mínima de esfuerzo y tiempo. La espectrometría de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) es una de las que presentan mayores ventajas en este sentido, al poseer un gran potencial en el análisis multielemental, con una respuesta lineal amplia y un efecto matriz muy limitado. Briggs (1990) ofrece detallada información sobre los métodos de preparación de muestras para la realización de análisis por ICP-AES. Por otro lado, la espectrometría de plasma acoplado inductivamente con detección de masas (ICP-MS) es enormemente valiosa para la detección multielemental simultánea de elementos en rangos de concentración muy bajos, pero precisa de operarios con mayor adiestramiento y experiencia que el ICP-AES y la GFAAS. El desarrollo de ICP-MS, que acopla un dispositivo ICP con un espectrómetro de masas de tipo cuadrupolo, combina la capacidad multielemental del ICP con la sensibilidad del espectrómetro de masas. El



sistema ICP-MS separa los iones de acuerdo con sus relaciones masa/carga. En el sistema ICP-MS los límites de detección están en el rango 0'02 a 0'1 ng/ml, lo que representa hasta dos órdenes de magnitud respecto al dispositivo ICP-AES. Además, prácticamente todos los elementos pueden determinarse, y los límites de detección no difieren de unos elementos a otros.

Por último, la espectrometría de fluorescencia de rayos X es una técnica analítica multielemental no destructiva y automatizable, que permite una evaluación rápida de los contenidos en suelos, sedimentos y residuos, siendo posible disponer de instrumentos portátiles para efectuar análisis de campo.

La fluorescencia de rayos X es una de las técnicas más ampliamente utilizadas en los métodos instrumentales de rutina para análisis de rocas y constituye una buena técnica en el análisis de suelos. Casi todos los elementos, desde el boro al uranio, cuyas concentraciones se encuentran entre la ppm y el 100 % de riqueza, pueden medirse en la misma muestra. Las muestras se preparan en forma de comprimidos a partir del material pulverizado o en forma de discos fundidos. Para un análisis rápido, la muestra homogeneizada puede medirse directamente. Las muestras se excitan con radiación X emitiendo los átomos presentes rayos X (fluorescencia) de energía característica para cada elemento. A veces, en trabajos de diagnóstico ambiental, puede ser suficiente establecer si un contaminante está o no presente (métodos rápidos de evaluación de la contaminación). Para esta finalidad la fluorescencia de rayos X puede constituir una buena técnica de diagnosis.

Acid-Base Account

La medida de los parámetros fundamentales necesarios para evaluar el equilibrio de ácidos y bases potencialmente presentes puede ser abordada de diferentes formas. Como ya se comentó, en Perry (1998) puede encontrarse una completa revisión de los diferentes métodos para establecer la Contabilidad Ácido-Base. En relación con los



balances de producción de acidez y alcalinidad, también puede ser interesante obtener una visión de los métodos empleados para la caracterización de suelos de sulfatos ácidos (Ahern *et al.*, 2004).

Se ha dicho que el procedimiento más completo y teóricamente más exacto es el propuesto por Price *et al.* (1997), el cual incluye determinaciones de azufre total, azufre-sulfato ácido lavable, azufre-sulfato ácido insoluble, azufre en forma de sulfuro, capacidad de neutralización potencial, carbono en forma de carbonato y pH. Los inconvenientes que surgen al decidirse por un esquema de análisis tan completo cuando se examinan gran número de muestras son obvios. Dold (1999) aboga por un esquema más simple que puede ser válido en general para lodos mineros piríticos.

El procedimiento clásico de oxidación con agua oxigenada de los minerales piríticos presentes en las muestras, con posterior valoración potenciométrica del ácido producido en el proceso de oxidación de los sulfuros, requiere un pre-tratamiento de la muestra con ácido clorhídrico para eliminar cualquier presencia de materiales alcalinos que pueden interferir en el proceso de oxidación con el peróxido de hidrógeno, y un subsiguiente lavado de la muestra acidificada con sucesivas adiciones de agua destilada hasta asegurarse de la ausencia de cloruros. En materiales tan finos, ello aumenta la posibilidad de pérdidas de material por lavado a través del filtro de las fracciones menores del material bajo estudio, además de resultar una metodología que requiere mucho tiempo de pre-tratamiento de la muestra. Por esta razón, parece más cómodo y seguro, a la vista de algunos trabajos dedicados al estudio de “tailings”, emplear analizadores elementales capaces de medir contenido en S. Dicha medida da idea del azufre total presente. Según Dold (1999), un ensayo de lavado con ácido oxálico 0'2 M en caliente durante dos horas permite disolver los sulfatos, con lo que, midiendo el contenido en S mediante ICP-AES, es posible obtener el valor de azufre pirítico por diferencia. De este modo se obtendría la fracción fundamental en lo que respecta a la potencial generación de acidez. Si se quiere tomar en consideración la acidez presente en la muestra, es posible hacerlo a partir de los datos obtenidos de Al^{3+} presente en las fracciones soluble y cambiante obtenidas por extracción secuencial.



Por último, la capacidad de neutralización potencial puede ser inferida a través de la medida del carbono total y mineral por titulación. La capacidad neta de neutralización potencial (en t $\text{CO}_3\text{Ca}/100\text{t}$) puede calcularse asumiendo que a pH 7, cuatro moles de calcita son necesarios por cada cuatro protones presentes y procedentes de la oxidación de un mol de pirita (Dold, 1999).

ANÁLISIS MINERALÓGICOS

Técnicas como la microscopía óptica (MO) puede ser útiles para obtener una primera visión de la composición mineralógica y sus características texturales. Esta incluye tanto microscopía mediante luz transmitida para el estudio de minerales transparentes, como también microscopía de luz reflejada para el estudio de minerales metálicos. Sin embargo, como ya se comentó, los minerales secundarios son más difíciles de identificar con este método por formar normalmente películas finas pobremente cristalizadas.

La microscopía electrónica de barrido (SEM) con Análisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) es una técnica que se puede utilizar para determinar la morfología, tamaño y, en definitiva, los rasgos texturales del material y obtener información cualitativa o semicuantitativa sobre la composición de las partículas minerales, además de ayudar a la identificación de estas cuando las partículas son demasiado pequeñas para identificarlas por otros medios. La técnica tiene dos modos de aplicación:

- *Emisión de electrones secundarios (SE)*: Es uno de los usos más empleados del SEM, que en este modo es empleado para visualizar con detalle la morfología y textura de las partículas, ya que la emisión secundaria depende fundamentalmente de la superficie de la partícula.



- *Emisión de electrones retrodispersados (BSE)*: En este caso, la emisión depende de la composición de la partícula, de tal forma que las partículas con elementos de mayor número atómico, van a verse más brillantes.

Las muestras necesitan una preparación previa como, por ejemplo, la descrita en Grishin & Tuovinen (1989): son lavadas suavemente tres veces con ácido sulfúrico 0'1*N* y fijadas durante 2'5 h con gluteraldehído 2'5% v/v disuelto en ácido sulfúrico 0'1*N*. Tras la fijación, las muestras son de nuevo ligeramente lavadas tres veces con ácido sulfúrico 0'1*M*, deshidratadas y secadas al aire.

Otro método que pueden tener cierta utilidad, para la identificación de minerales en balsas de lodos y ambientes de minería metálica con presencia de sulfuros de hierro es la espectroscopía Mösbauer, la cual es capaz de informar de forma fácil y rápida del estado de oxidación del hierro en los minerales presentes en una muestra, si bien falla en minerales como la schwertmannita y la ferrihidrita, con las que las líneas del espectrograma aparecen manchadas.

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica que se ha convertido en una herramienta rutinaria en estudios geoambientales, ya que permite hacer una identificación rápida y bastante precisa de las especies minerales presentes, incluyendo especies arcillosas que no pueden ser identificadas mediante microscopio óptico. La técnica se aplica tanto sobre muestra total, para identificar las especies cristalinas incluidas en el material, como en separados o concentrados obtenidos previamente mediante diferentes técnicas, tal y como ocurre cuando se pretende identificar las distintas especies de arcillas. Además de la identificación mineralógica, la DRX puede dar información acerca de la abundancia relativa de un mineral determinado. A pesar de la rapidez con la que se obtienen los difractogramas, la interpretación de estos no es directa, sino que requiere experiencia y cierto conocimiento de las especies que pueden estar presentes. Normalmente, la interpretación no debe dejarse a “criterio de la máquina”: los difractómetros actuales llevan asociado un software de interpretación por comparación con patrones de respuesta almacenados en bases de datos. Los resultados mineralógicos

se expresan como fases principales detectadas en la muestra compuesta (>25%), secundarios (>5% a ≤25% en peso), y trazas (≤5% en peso).

La difracción de rayos X para el reconocimiento de este tipo de muestras normalmente se realiza con aparatos que emplean radiación Cu K α o Co K α (tubo de Cu o de Co) con monocromador de grafito con filtro de Ni. La muestra es pulverizada y la fracción inferior a 4 mm se prepara por sedimentación en portas de vidrio. El escaneado suele realizarse en el rango de 2 θ comprendido entre 3-5° hasta 65-70° en pasos de 0'02° a 0'025°. Para minerales de baja cristalinidad puede ser necesario aumentar el tiempo de conteo por cada posición, hasta 20 segundos o incluso hasta dos minutos según lo divulgado en algunos trabajos (Murad & Rojík, 2003).

Ya se comentó la especial dificultad para identificar eficazmente los minerales swertmannita y ferrihidrita, así como el interés de hacerlo para el estudio de este tipo de materiales. En muestras en las que se dan mezclas de minerales, la baja intensidad de los picos de los difractogramas obtenidos para la swertmannita son ocultados por los producidos por minerales de mayor cristalinidad (como la goethita).

La baja cristalinidad de la swertmannita es patente a la luz de los difractogramas que genera, en los que con mayor o menor claridad, se identifican ocho picos romos. Un ejemplo puede verse en la **figura 3**, tomada de Jonson (2003).

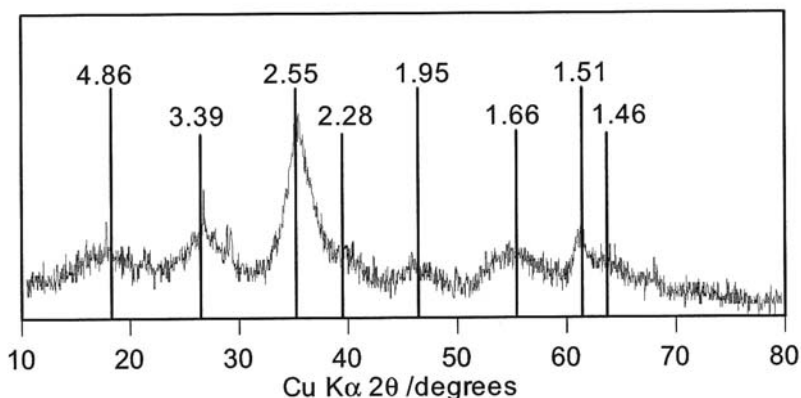


Figura 3. Difractograma de la swertmannita, tomado de Jonson (2003)



La difracción diferencial de rayos X puede ser empleada para la identificación de la schwertmannita. Con esta técnica se obtiene un difractograma de XRD de la muestra y otro de la muestra tratada con solución ácida de oxalato. Teóricamente las diferencias entre las dos gráficas permiten identificar la fase disuelta. Igualmente, una disolución porcentual relativamente importante de una muestra empleando oxalato denota baja cristalinidad de la muestra.

En el método de difracción diferencial de rayos X, los “pics” originados por minerales acompañantes son minimizados por sustracción de los datos obtenidos con muestras puras de dichos minerales (Schulze, 1981). Dold (2002) desarrolló un método de disolución de la schwertmannita y la ferrihidrita con oxalato amónico 0'2 M a pH 3 durante 1 h. en la oscuridad. El método fue acoplado con estudios de difracción diferencial de rayos X, para detectar con éxito la schwertmannita a bajas concentraciones en lodos mineros. Concluyó que el procedimiento es adecuado para disolver schwertmannita y ferrihidrita de 2 líneas, ambas de origen natural, en la mayoría de las muestras, si bien, en algún caso, se disuelve también algo de jarosita o goethita secundarias. Si solo interesa la schwertmannita se aumenta la selectividad del método reduciendo el tiempo del análisis a 15 minutos.

Además de la difracción diferencial, la analítica puede apoyarse en otros datos. El color o los colores presentes en las muestras pueden prestar algo de ayuda, aunque limitada, a la hora de identificar los minerales de las componen. Según Scheinost & Schwertmann (1999) el color es un medio relativamente seguro de identificar goethita, hematita, lepidocrocita, jarosita y maghemita. Sin embargo, debido a la inherente variabilidad de color y la semejanza entre ellos, la schwertmannita, la ferrihidrita y la akagaenita no se identifican normalmente de forma correcta.

El conocimiento de pH en el medio estudiado, junto con el color y los datos geoquímicos pueden complementar los datos obtenidos mediante análisis mineralógicos y servir a la identificación de las fases minerales presentes.



Winland *et al.* (1991) ya observaron que la schwertmannita (que entonces todavía no estaba reconocida como un mineral individual) era la fase dominante en precipitados ocreos formados en drenajes mineros de carbón en el rango de pH de 2'5 a 5'5, mientras que la goethita y la ferrihidrita de dos líneas se mostraban a pH_s superiores a 5'5. Bigham *et al.* (1996) apuntaron que los precipitados formados en aguas de pH 2'8 a 4'5 consistían principalmente en schwertmannita con trazas de goethita, encontrando que los pH_s de 6'5 o mayores daban lugar a la formación de ferrihidrita o mezclas de ferrihidrita y goethita. Una investigación sobre precipitados ocreos en 44 lugares elegidos en Australia, Finlandia, Alemania, Reino Unido y USA corroboraron que la schwertmannita (entonces conocida como mineral de drenajes mineros) aparecía con pH_s de 3 a 4, y la ferrihidrita se daba solo entre valores de pH de 5 y 8.

Schwertmann *et al.* (1995) describió una secuencia de precipitados en un drenaje minero alpino, encontrando la schwertmannita a pH_s de 3 a 4 y ferrihidrita y goethita a pH_s de 5 a 7. La jarosita solamente se forma en los puntos de más fuerte acidez.

Es de destacar, para los objetivos de distinción de fases minerales en estos ambientes que la extracción con oxalato amónico en oscuridad, disuelve la schwertmannita y la ferrihidrita, mientras que respeta a goethita y jarosita, lo que permite establecer proporciones relativas en muestras de mineralogía compleja. Las dos últimas suelen cristalizar bien y, por ello, pueden ser identificadas por difracción de rayos X incluso cuando no son las fracciones dominantes.



Tabla 2. Algunas propiedades de minerales de Fe³⁺ típicos de aguas ácidas de mina según Murad y Rojik (2004)

Mineral	Color Munsell	Picos XRD		Superficie m ² /g
		Nº (*)	FWHM (**)	
Ferrihidrita	5YR-7'5YR	6-2	6-16	200-600
Goethita	7'5YR-10YR	aprox.25	0'5-1	100-200
Schwertmannita	10YR-2'5Y	8	3-7	125-225
Jarosita	2'5Y-5Y	aprox.18	-	-

(*) Número de picos para $d > 1'5 \text{ \AA}$

(**) $2\theta\text{CoK}\alpha$

ANÁLISIS MICROBIOLÓGICOS

Las pruebas corrientes empleadas para estudiar los microorganismos típicos de los ambientes donde se generan aguas ácidas de mina buscan identificar fenotipos o genotipos.

La detección de microorganismos basada en las características fenotípicas requiere que los microorganismos que han de ser detectados específicamente sean recogidos de muestras del ambiente y que sus fenotipos, distintivos y reconocibles, se expresen en el cultivo *in vitro* (Atlas & Bartha, 2002). Los métodos clásicos de la detección de microorganismos consisten en disponer las células microbianas viables sobre un medio sólido (cultivo en placa), o en un caldo líquido (procedimientos de enriquecimiento), que contengan la totalidad de nutrientes esenciales para el crecimiento. El clásico conteo de viables se basa en la premisa de que cada colonia formada en un medio de cultivo se deriva de una única célula viable.

Sólo ocasionalmente se encuentran poblaciones microbianas naturales en las concentraciones convenientes para las mediciones o recuentos; por tanto, normalmente, los microorganismos de la muestra tienen que ser concentrados o diluidos. Las muestras



con demasiados microorganismos han de modificarse a las concentraciones adecuadas mediante diluciones seriadas (la dilución sucesiva de las muestras con el diluyente adecuado), y las muestras con un número demasiado bajo de microorganismos han de ser concentradas por centrifugación o filtrándolas a través de membranas. Si las muestras han de diluirse para realizar el recuento de viables, los microorganismos deben dispersarse uniformemente por el diluyente. Esto es una ardua tarea, especialmente para las muestras de suelo y sedimentos, en las cuales los microorganismos suelen estar adheridos a las partículas. El proceso de recuperación óptimo varía de una muestra a otra, lo que hace imposible la estandarización del método. Si las muestras se han de concentrar por filtración, se deben seleccionar los filtros más apropiados.

Las pruebas de conteo en placa han de partir de medios de cultivo selectivos. Los medios de cultivo selectivos pueden prepararse siguiendo las recomendaciones de Atlas & Bartha (1993) o Gerhardt *et al.* (1994). Las bacterias acidófilas pueden ser estudiadas mediante medios de cultivo específicos para acidófilos extremos o moderados, por ejemplo, distinguiendo los que oxidan Fe, los que oxidan S y los heterótrofos. La adición de tetrathionato, también permite establecer distinciones, debido a la toxicidad de dicho compuesto para algunos acidófilos (Johnson, 1995b).

Por ejemplo, una muestra de sólidos de 1g es vertida en 9 ml de 1% NaCl esterilizados como inóculo primario. Los tubos de cultivo en los que se introduce el medio selectivo (una fuente de Fe^{2+} a $\text{pH} \leq 4$ para *Acidithiobacillus ferrooxidans*) son inoculados con 1ml de la suspensión salina, diluyendo hasta alcanzar el factor de dilución deseado de modo que se tengan varios tubos con diferente factor de dilución por muestra.

Otro medio de crecimiento para cultivar *Acidithiobacillus ferrooxidans* puede ser el denominado 9K, desarrollado por Silverman & Lundgren (1959), con contenido de hierro reducido (4 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{l}$) y pH ajustado a 2 con H_2SO_4 concentrado. Los cultivos de *Acidithiobacillus ferrooxidans* se agitan entonces a 150 r.p.m. en un agitador a temperatura ambiente (19-22°C). El resultado de la presencia de *Acidithiobacillus ferrooxidans* se considera positivo cuando el medio cambia de color, de verde pálido a



anaranjado/rojizo, debido a la oxidación de los iones ferrosos (verdes) a iones férricos (amarillo/anaranjado).

Entre los trabajos publicados se puede destacar el de Leduc *et al.* (2002), los cuales estudian mediante medios de cultivo los microorganismos presentes en drenajes afectados por minería, distinguiendo entre: acidófilos oxidantes de hierro, acidófilos oxidantes de azufre, neutrófilos oxidantes de azufre y acidófilos heterótrofos.

Los métodos de estudio tradicionales de conteo y cultivo en tubo de ensayo son más adecuados para cultivos microbianos inoculados a partir de medios con células individuales en suspensión o que son dispersadas y puestas en suspensión. Sin embargo, en la mayoría de las situaciones medioambientales los microorganismos están presentes en formas de agregación o como biopelículas (*biofilms*) (Costerton *et al.*, 1995). Desde hace relativamente poco tiempo se empieza a comprender que las biopelículas son algo que puede llegar a ser muy complejo en cuanto a su estructura, variando en espesor, densidad porosidad y difusividad. Los organismos que primero acceden a una superficie nueva pueden excluir físicamente a otros organismos potencialmente competidores y gracias a factores como el bloqueo del sitio pueden beneficiarse de su posición y la utilización de los nutrientes adsorbidos. En la biopelícula, los microorganismos producen y mantienen condiciones químicas que favorecen el crecimiento de poblaciones específicas que de otro modo no podrían sobrevivir. Las variaciones químicas en la biopelícula, como la existencia de gradientes de pH y de oxígeno, facilitan la supervivencia de algunas bacterias exigentes, con capacidades metabólicas muy particulares (Wimpenny, 1992).

El análisis microscópico directo de las biopelículas sólo puede informar sobre la morfología celular. Una muestra de *biofilm* debería ser sometida a una desagregación completa si se pretende hacer estimaciones sobre el número de microbios presentes. Además, las condiciones en un agregado bacteriano o en un *biofilm* pueden ser muy difíciles de reproducir en un medio de cultivo selectivo y, aunque las especies de crecimiento lento pueden ser dominantes en el medio natural, estas pueden ser



subestimadas en los ensayos de placa. Recientemente las biopelículas han sido investigadas utilizando técnicas como la microscopia electrónica de barrido y de transmisión.

Amman *et al.* (1995) señalaron, además, que solamente una pequeña parte de las bacterias es susceptible de ser cultivada en laboratorio, lo que implica que todas aquellas especies reconocidas mediante cultivo de muestras tomadas en residuos mineros bien han podido no ser las de mayor importancia. Además los métodos tradicionales de cultivo consumen mucho tiempo. Por estas razones, puede ser más interesante estudiar directamente comunidades microbianas a nivel de micro ambientes concretos dentro de las áreas de formación de aguas ácidas o en los depósitos de residuos, tal y como ya se han llevado a cabo recientemente.

Entre las técnicas basadas en la identificación de genotipos o técnicas genómicas destacan las técnicas de hibridación de ácidos nucleicos. Una reacción de hibridación es el proceso por el cual dos monocadenas de ADN, ARN o una de ADN y otra de ARN, de distinto origen, y que muestran complementariedad de bases, se unen formando una molécula estable que recibe la denominación de híbrido. Cuanto mayor sea la proporción de bases complementarias y la longitud de las secuencias complementarias – variables no necesariamente relacionadas–, mayor será la estabilidad del híbrido formado. La técnica de hibridación se basa en el apareamiento del ácido nucleico a estudiar con una molécula de ADN o ARN conocida y llamada sonda, reacción que puede ponerse de manifiesto gracias a la incorporación de un sistema indicador, bien radiactivo o no radiactivo, colorimétrico o fluorimétrico.

La estrategia de una reacción de hibridación es sencilla: el ADN de doble cadena presenta la característica de desnaturalizarse por la acción del calor, a una temperatura característica de cada molécula que recibe el nombre de temperatura de disociación, y es aquella temperatura a la que una molécula se encuentra disociada en un 50 %. Una molécula de ADN desnaturalizada mediante la acción del calor puede volver a formar la doble hélice cuando la temperatura desciende. Cuando este apareamiento se produce



entre ácidos nucleicos de diferentes fuentes que tienen en común secuencias complementarias se forma una molécula híbrida de doble cadena mediante la reacción de hibridación (Goldford, 1986; Meinkoth & Wahl, 1984).

Las técnicas de hibridación se están introduciendo poco a poco en la rutina de los grandes laboratorios de control microbiológico de aguas. Así, existen en el mercado sondas y reactivos para la detección de un gran número de microorganismos.

Las técnicas genómicas tienen el potencial de revolucionar nuestra comprensión de los mecanismos de control y retroalimentación en sistemas tecnológica y ambientalmente importantes, como son los relacionados con la oxidación de sulfuros. El análisis comparativo de secuencias homólogas de ácidos nucleicos ha cambiado nuestra visión de la sistemática microbiana, en especial el dedicado a moléculas de ácido ribonucleico ribosómico rARN_s y genes codificados en ellas (Woese, 1987). El empleo de segmentos de rARN_s está justificado por varias razones (Amann *et al.*, 2001):

- se encuentran en todos los organismos vivos
- son relativamente estables y se presentan en elevados números de copias (normalmente varios miles por célula)
- incluyen tanto secuencias variables como altamente conservativas.

Las comunidades de acidófilos extremos se han mostrado muy susceptibles a la caracterización mediante análisis de secuencias genéticas de 16S rARN y a la identificación vía hibridación *in situ* de sondas rRNA célula a célula (Banfield *et al.* 2001). En particular, algunos de estos estudios se han beneficiado enormemente de la técnica FISH (hibridación *in situ* con fluorescencia). Un protocolo de FISH incluye cuatro pasos –más detalles pueden encontrarse en Amann, (1995 a,b):

- fijación y permeabilidad de la muestra
- hibridación
- lavados sucesivos para remover las sondas no ligadas
- detección de las células etiquetadas mediante microscopía o citometría de flujo.



Los oligonucleótidos sonda son etiquetados con un marcador fluorescente. Típicos marcadores fluorescentes son: fluoresceína, tetrametilrodamina, rojo de Texas, y – cada vez más – carbocyanina (Cy3, Cy5) (Southwick *et al.*, 1990). Posteriormente son hibridados con las muestras fijadas, marcándose con 4',6'-diamidino-2-fenilindol (DAPI). Las muestras son examinadas a la luz del microscopio y buscando signos de fluorescencia (análisis de DAPI y FISH).

Los trabajos más punteros vienen empleando este tipo de pruebas genéticas, que permiten enumerar e identificar bacterias acidófilas en lixiviadores y ambientes “naturales” (Schzenk *et al.*, 1998; Peccia *et al.*, 2000; Bond *et al.*, 2000; Bond & Banfield, 2001; Mahmoud *et al.*, 2005, y Druschel *et al.*, 2004), a pesar de que estas técnicas se ven limitadas por la disponibilidad y especificidad de las sondas, lo que puede impedir la detección de nuevos organismos.



PROGRAMA METODOLÓGICO PARA LA IDENTIFICACIÓN DE ESPECIES MINERALES GENERADAS POR ALTERACIÓN EN DEPÓSITOS DE LODOS MINEROS.

1.- INTRODUCCIÓN

Cuando se trata de residuos mineros depositados en forma de lodos, al margen del potencial de generación de acidez y de la capacidad de neutralización de los propios residuos, y de los contenidos en elementos potencialmente contaminantes, es fundamental la caracterización geoquímica y mineralógica para comprender los procesos de generación de aguas ácidas. En particular, interesa identificar los tipos de oxi-hidróxidos e hidroxisulfatos que pudieran estar presentes. Siguiendo a Jambor (1994), aquí se emplea el calificativo primario para designar a la mineralogía presente en la mena o cuerpo mineralizado explotado, independientemente de su origen. Se reserva el apelativo secundario para hacer referencia al conjunto de minerales formados dentro de los depósitos de lodos como productos de alteración. Minerales terciarios, finalmente, serían aquellos formados después de que una muestra haya sido extraída de los depósitos.

2.- TOMA DE MUESTRAS Y OBSERVACIONES DE CAMPO

Los materiales que se trata de estudiar normalmente habrán sido transportados en forma de pulpa a las presas o balsas, donde se depositaron de forma segregada, al actuar la granoselección debida al movimiento del lodo desde los puntos de descarga hacia las áreas distales del depósito. Los puntos de descarga pueden ser móviles en el tiempo, lo que puede complicar la estructura interna de capas de diferente granulometría en un



punto dado de una balsa concreta, pudiendo dar lugar a una estratigrafía intercalada de horizontes más arenosos con horizontes más arcillosos en los depósitos.

El estudio de los residuos debe tener en consideración la posible diferenciación vertical u horizonación producida en el cuerpo de residuos. Normalmente aparecerá oxidada una franja de mayor o menor espesor sobre la masa de residuos no oxidados. Muchas veces los muestreos que se realicen en depósitos de lodos con objeto de investigar la mineralogía han de ser cuidadosos, incluso quirúrgicos en aquellos puntos en los que se considere necesario. A la hora de muestrear, lo más útil, tal vez sea una combinación de calicata abierta con azada y sondeo. Una calicata excavada hasta sobrepasar la frontera entre el espesor oxidado y la masa subyacente no oxidada, permitirá apreciar con mayor nitidez y detalle el aspecto de las franjas que normalmente tienen mayor interés. Igualmente, permite la toma de muestras de mayor tamaño y el arranque de “losas” o “hardpans” de materiales diferenciados por fino que sea el espesor, lo que consigue escalonando las paredes de la calicata. La profundidad a alcanzar en los sondeos será la que se considere más adecuada según el tipo de balsa estudiada (fijando un máximo que puede ser arbitrariamente de 5 m). Se recomienda que las muestras extraídas con saca testigo, cuando no se aprecien diferencias claras, se tomarán dividiendo la longitud total de testigo extraído en tres o cinco partes por metro.

Alcanzado el teórico límite inferior de la zona de oxidación es posible plantear la continuación del muestreo con muestreadores especializados (tipo COBRA) o mediante sondeos de tipo geotécnico con extracción de testigo continuo. Por razones de seguridad y eficacia habrá de contarse con el concurso de una empresa especializada para la realización de los sondeos.

El número de puntos de muestreo por balsa (cata-sondeo), vendrá determinado por las disponibilidades presupuestarias, dada la gran cantidad de ensayos analíticos que se requieren. La distribución de los sondeos se debe fijar en el campo. Después de tomar nota de las características de cada muestra (color Munsell y textura aparente), se



recomienda medir el pH de la pasta saturada en campo. Las muestras serán introducidas en bolsas de plástico para su transporte a laboratorio.

Por otro lado, la caracterización de sales o precipitados que pueden aparecer en las superficies externas de los depósitos, especialmente en climas secos, es importante por la posibilidad de redisolución y transporte en épocas lluviosas, por lo que puede ser de interés la obtención de algunas muestras pequeñas mediante cava o raspado en superficies con presencia de precipitados, o en los rastros que hayan podido dejar surgencias o derrames de aguas ácidas ligados a las balsas estudiadas. De forma general, estas muestras pueden ser tratadas como las muestras de lodos, procurando, en todo caso, propiciar su secado rápido y su análisis en el menor tiempo posible.

Así mismo, cualquier agua “subterránea” encontrada es susceptible de ser muestreada y medido el nivel piezométrico, cuando esta circunstancia se presente en un depósito de lodos. Las aguas superficiales deben considerarse como muestras potenciales (arroyos de la red de drenaje, surgencias, encharcamientos, etc.). La toma de cualquier muestra de agua debe realizarse en recipientes de polietileno lavados previamente en el laboratorio con ácido nítrico diluido y tres veces con el agua objeto a muestrear (Bubb & Lester, 1994).

Cada muestra de agua debe ser analizada en campo, como mínimo para la obtención de medidas de T°C, pH, Eh y conductividad. De cada muestra de agua se obtienen tres:

- Muestra original para medidas en laboratorio de los parámetros: pH, Eh, sólidos en suspensión y disueltos, conductividad, alcalinidad y oxígeno disuelto.
- Muestra filtrada con filtro de 0'45 μm (y si fuera posible de 0,2 μm), para medida de aniones.
- Muestra filtrada y acidulada hasta $\text{pH} < 2$ para medida de cationes.



El pH de las muestras de agua puede ser determinado con un pH-metro portátil. La temperatura en las aguas se puede medir con un sensor graduado que muchas veces viene incorporado a los pH-metros de campo.

En aguas también es posible obtener buenas medidas directas de Eh, oxígeno disuelto y conductividad eléctrica empleando instrumentos portátiles con sus correspondientes sondas, y asegurando una buena calibración con soluciones estandarizadas. Si se plantea obtener información sobre el estado de oxidación del hierro, convendrá obtener medidas *in situ*, empleando kits expresamente diseñados, que incluyen reactivos e indicadores para realizar titulaciones cómodas y rápidas. Esto mismo es posible hacerlo para medir acidez y alcalinidad del agua.

Como se ha mencionado, las muestras se han de filtrar a través de una membrana de acetato celulosa de 0'45 μm para eliminar las arcillas finas y muchos coloides que llevan las aguas (Schalscha & Ahumada, 1998; Kebbekus & Mitra, 1998; Van Geen *et al.*, 1999). Tras la filtración se acidifica a pH 2 con ácido nítrico para mantener en solución los metales pesados, con el objeto de evitar precipitaciones de hidróxidos (Van Ryssen *et al.*, 1988). Para la determinación de los cloruros, nitratos y residuo seco no se acidifica. Es conveniente que las muestras se trasladen al laboratorio en nevera a una temperatura –idealmente– de 4°C, con objeto de evitar posibles alteraciones químicas de las mismas durante el tiempo que transcurre entre la toma de muestras y su análisis. El laboratorio debe mantener las muestras en frigorífico y lo ideal es analizarlas antes de transcurridas dos semanas.

3.- ANÁLISIS FÍSICOS

Strömberg & Banwart (1999) investigaron la dimensión granulométrica de residuos mineros que contribuye significativamente a la generación de acidez y alcalinidad. Concluyeron que la fracción inferior a 0'25 mm dentro de los residuos es, presumiblemente, la que tiene mucha mayor influencia en los procesos de alteración que el resto de fracciones. El análisis granulométrico más cómodo combina la operación con



una serie de tamices para las fracciones mayores (arenosas), junto al empleo de aparatos automatizados de medida basados en la velocidad de sedimentación de partículas en medio acuoso.

El porcentaje de humedad se determina sobre muestras de tierra fina seca al aire, sometiéndolas a un secado en estufa (a 150° C durante 25 horas). Permite hacer correcciones para proporcionar valores de parámetros físicos sobre la base de material secado en estufa. Como todos los contenidos de agua en materiales tipo suelo, depende de la textura del mismo, y también de la mineralogía, al tratarse de una medida aproximada del agua higroscópica retenida. La medida de la humedad de las muestras, junto con el conocimiento de la profundidad de origen de cada una de ellas y del tiempo atmosférico en los días precedentes puede informar sobre la hidrología del depósito de residuos.

La medida del color Munsell, tanto en húmedo como en seco, también es un aspecto importante. Los colores de las precipitados también pueden orientar sobre los tipos de minerales presentes (Murad & Rojík, 2003), como más adelante se comenta, aunque con claras limitaciones.

4.- ANÁLISIS QUÍMICOS

Los análisis químicos pueden resultar fundamentales a la hora de identificar correctamente los tipos de minerales presentes en muestras de lodos mineros, especialmente los análisis efectuados por extracción secuencial.

4.1.- pH en extracto de saturación

El extracto de saturación es obtenido a partir de filtrado con succión de la pasta saturada. El extracto de saturación es la menor dilución posible compatible con extracción cómoda. En dicho extracto se pueden obtener diversas medidas, entre ellas el pH y la conductividad eléctrica que interesan especialmente en la caracterización de



lodos. El punto de saturación se obtiene cuando la totalidad de los espacios porosos están ocupados por agua. La pasta saturada se prepara agregando agua destilada a las muestras de suelo o material granular fino y agitando con una espátula. De vez en cuando la muestra debe consolidarse golpeando el recipiente con cuidado sobre la mesa de trabajo. La pasta, al saturarse, brilla por la reflexión de la luz, fluye ligeramente si se inclina el recipiente y se desliza fácilmente de la espátula, excepto en el caso de muestras con alto contenido en arcilla. La pasta no debe acumular agua en la superficie, perder brillo o endurecerse. Una vez formada, es posible obtener el extracto de saturación. Para ello, la pasta saturada se coloca en un embudo con papel de filtro y se aplica vacío. El extracto se recibe en un tubo de ensayo o en una botella. Si el filtrado inicial es turbio, se debe descartar. La extracción al vacío debe de terminarse cuando empiece a pasar aire por el filtro. El porcentaje de saturación es el tanto por ciento de centímetros cúbicos empleados para formar la pasta en relación a los gramos de muestra usados.

La acidez producida por alteración de lodos mineros ricos en sulfuros de hierro se forma en un rango de pH entre 1'5 y 4. Esta acidez, junto con el Fe(III), puede disolver minerales y movilizar elementos de los lodos (Al *et al.*, 1994; Dold, 1999). En su camino, el ácido producido y los elementos movilizados reaccionan con minerales neutralizadores de la acidez, como carbonatos y silicatos. Las reacciones de neutralización de la acidez dan lugar a un incremento del pH del agua intersticial en las balsas de lodos. Este incremento del pH se ve acompañado por la precipitación de los metales en forma de oxihidróxidos y minerales de azufre, los cuales retiran los metales disueltos en el agua que migra dentro de los lodos. Estos minerales secundarios actúan en cierto rango de pH como amortiguadores (*buffers*), por lo que es corriente que se produzcan secuencias de reacciones de amortiguación del pH que pueden ser observadas en el ambiente de los lodos mineros (Blowes & Ptacek, 1994). Estas reacciones complementan una secuencia de neutralización ideal que empieza con la calcita (pH 6'5 a 7'5) seguida de la siderita (pH 5 a 5'5). Cuando todos los carbonatos han sido consumidos, el siguiente neutralizador es la gibsita (pH 4'0 a 4'3), seguida de los hidróxidos de Fe(III) como la goethita (pH por debajo de 3'5). Esto provoca el típico



perfil de descenso del pH a saltos. De hecho, la medida del pH en las muestras de lodos puede servir para orientar sobre la posible presencia de minerales secundarios, teniendo conocimiento previo de la mineralogía de la mena e información bibliográfica de apoyo.

Winland *et al.* (1991) ya observaron que la schwertmannita (que entonces todavía no estaba reconocida como un mineral individual) era la fase dominante en precipitados ocrees formados en drenajes mineros de carbón en el rango de pH de 2'5 a 5'5, mientras que la goethita y la ferrihidrita de dos líneas se mostraban a pH_s superiores a 5'5. Una investigación sobre precipitados ocrees en 44 lugares elegidos en Australia, Finlandia, Alemania, Reino Unido y USA corroboraron que la schwertmannita (entonces conocida como mineral de drenajes mineros) aparecía con pH_s de 3 a 4, y la ferrihidrita se daba solo entre valores de pH de 5 y 8.

Bigham *et al.* (1996) y Schwertmann *et al.* (1995) establecieron un modelo biogeoquímico de los minerales de hierro típicos de drenajes ácidos de minas: la jarosita se forma bajo las condiciones de mayor acidez y con mayores concentraciones de SO₄ (pH 1'5-3 y [SO₄] $>$ 3000 mg/l), seguida de la schwertmannita (pH 3-4, [SO₄]=1000-3000 mg/l) y la goethita (pH $<$ 6, [SO₄] $<$ 1000 mg/l). La ferrihidrita, requiere para su formación la participación de bacterias que viven a pH_s cercanos a la neutralidad (pH $>$ 5) y la presencia de sílice disuelta o materia orgánica.

4.2. Caracterización mediante extracciones secuenciales

La extracción secuencial selectiva de elementos aplicada a muestras geoquímicas, usando diferentes reactivos, es un procedimiento rutinario para determinar la distribución de metales por fases minerales sobre materiales alterados (suelos, sedimentos y residuos). Inicialmente, las extracciones secuenciales fueron utilizadas principalmente para estudiar la especiación química de metales traza en suelos y sedimentos (Tessier *et al.*, 1979), como procedimiento para hacer estimaciones del estado, la biodisponibilidad y la movilidad de los elementos. En los esquemas de extracción secuencial se emplean, pues, diferentes extractantes cuya función consiste en



la disolución selectiva de ciertas fracciones o fases minerales del material estudiado que contienen los metales.

Las extracciones secuenciales usadas normalmente en residuos mineros intentan discernir las siguientes fases de especiación para los metales:

- Solubles en agua
- De intercambio catiónico
- Ligados a carbonatos
- Asociados a óxidos amorfos de hierro y manganeso
- Ligados a óxidos de hierro cristalinos
- Sulfuros metálicos
- Residual o formando parte de silicatos.

En ocasiones, una digestión completa suele ser elegida para el paso final de la extracción secuencial, utilizando una mezcla de ácidos concentrados (fluorhídrico-perclórico-nítrico-clorhídrico) que a su vez es un poderoso agente oxidante. Esta mezcla disolverá la mayor parte de los minerales con silicatos, óxidos y sulfatos que se encuentran en los materiales de estudio.

Dold (1996) empleó tests de cinética de disolución para afinar la rutina de extracción secuencial sobre lodos mineros de carácter pirítico. La secuencia de extracción en siete pasos propuesta por dicho autor y ampliamente utilizada en sus trabajos sobre lodos mineros es la que aquí se recomienda. Los pasos son los siguientes:

- Agua destilada (50 ml por 1 g de muestra, agitando durante una hora a temperatura ambiente): se disuelven el yeso y las sales metálicas como calcantita o pickeringita.



- Acetato amónico 1M a pH 4'5, agitando durante dos horas a temperatura ambiente: se extrae la fracción de cambio y la ligada a carbonato cálcico.
- Oxalato amónico 0'2 M, a pH 3, agitando durante una hora en oscuridad: disuelve completamente oxihidróxidos e hidroxisulfatos de Fe (III) tales como swertmannita y ferrihidrita de dos líneas.
- Oxalato amónico 0'2 M, a pH 3, en baño de agua a 80° C, agitando durante dos horas: disuelve todos los minerales secundarios de Fe(III).
- Agua oxigenada al 35% en baño de agua durante una hora: se disuelven la materia orgánica y los sulfuros supergénicos de cobre (covellita y calcosina).
- Ácido clorhídrico y clorato potásico, seguido de ebullición con ácido nítrico 4M: se disuelven los sulfuros primarios.
- Mezcla de ácidos clorhídrico, fluorhídrico, nítrico y perclórico, para atacar los contenidos residuales en silicatos, en digestor abierto sobre placa calefactora.

La medida de los elementos presentes en todas las fracciones puede hacerse mediante ICP-AES (espectrometría de plasma acoplado inductivamente) o por ICP-MS (espectrometría de plasma acoplado inductivamente con detector de masas). Los elementos de interés, según se deduce de la revisión realizada sobre algunos trabajos, y teniendo en cuenta que no se persigue un diagnóstico legal sobre contaminación por elementos traza, pueden ser: Al, As, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Pb, Sb, Sn, Tl, y Zn. Las técnicas analíticas multielementales y automatizadas resultan particularmente útiles al ser generadoras de grandes series de datos con una inversión mínima de esfuerzo y tiempo. La espectrometría de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) es una de las que presentan mayores ventajas en este sentido, al poseer un gran potencial en el análisis multielemental, con una respuesta lineal amplia y un efecto matriz muy limitado. Por otro lado, la espectrometría de plasma acoplado inductivamente con detección de masas (ICP-MS) es enormemente valiosa para la detección multielemental simultánea de elementos en rangos de concentración muy bajos, pero precisa de operarios con mayor adiestramiento.



4.3.- Determinación de azufre total y azufre pirítico.

El análisis cuantitativo de elementos mayores tales como C, N, H, S y O se realiza normalmente mediante la combustión de las muestras a alta temperatura (de 950 a 1100°C). Con ello se consigue convertir los compuestos de dichos elementos en gases simples (CO₂, N₂, H₂O y SO₂) los cuales son separados y medidos. Los aparatos empleados para la realización de estas mediciones se denominan analizadores elementales. En el tipo de materiales que nos ocupa, tanto por comodidad como por exactitud, se recomienda la medida del contenido total en S empleando este tipo de analizadores.

Según Dold (1999), un ensayo de lavado con ácido oxálico 0'2 M en caliente durante dos horas permite disolver los sulfatos, con lo que, midiendo el contenido en S mediante ICP-AES, es posible obtener el valor de azufre pirítico por diferencia. De este modo se obtendría la fracción fundamental en lo que respecta a la potencial generación de acidez.

5.-CARACTERIZACIÓN DE MINERALES EN DEPÓSITOS DE LODOS INACTIVOS

La combinación de información sobre la mineralogía presente en los depósitos de lodos con los datos geoquímicos incrementa enormemente el conocimiento global de los procesos que tienen lugar en los mismos. La oxidación de los residuos ricos en sulfuros de hierro genera una amplia variedad de minerales secundarios. La mineralogía puede proporcionar datos sobre las reacciones que están regulando la concentración de elementos disueltos, así como servir de indicador para la mejor distinción de zonas oxidadas o no oxidadas.

Un método que pueden tener cierta utilidad, para la identificación de minerales en balsas de lodos y ambientes de minería metálica con presencia de sulfuros de hierro es la espectroscopía Mössbauer, la cual es capaz de informar de forma fácil y rápida del estado de oxidación del hierro en los minerales presentes en una muestra, si bien falla en



minerales como la schwertmannita y la ferrihidrita, con las que las líneas del espectrograma aparecen manchadas.

Normalmente, será la difracción de rayos X (DRX) la técnica a emplear de forma rutinaria en un conjunto amplio de muestras, permitiendo hacer una identificación rápida y bastante precisa de las especies minerales presentes, incluyendo especies arcillosas que no pueden ser identificadas mediante microscopio óptico. La técnica se aplica tanto sobre muestra total, para identificar las especies cristalinas incluidas en el material, como en separados o concentrados obtenidos previamente mediante diferentes técnicas, tal y como ocurre cuando se pretende identificar las distintas especies de arcillas. La difracción de rayos X para el reconocimiento de este tipo de muestras normalmente se realiza con aparatos que emplean radiación $\text{Cu K}\alpha$ o $\text{Co K}\alpha$ (tubo de Cu o de Co) con monocromador de grafito con filtro de Ni. La muestra es pulverizada y la fracción inferior a 4 mm se prepara por sedimentación en portas de vidrio. El escaneado suele realizarse en el rango de 2θ comprendido entre $3-5^\circ$ hasta $65-70^\circ$ en pasos de $0'02^\circ$ a $0'025^\circ$. Para minerales de baja cristalinidad puede ser necesario aumentar el tiempo de conteo por cada posición, hasta 20 segundos o incluso hasta dos minutos según lo divulgado en algunos trabajos (Murad & Rojík, 2003). Puede ser interesante obtener difractogramas de la muestra total junto a difractogramas de agregados orientados (dispersión en hexametafosfato sódico), con pruebas de hinchamiento (etilenglicol en fase de vapor) y de colapsamiento a 550°C . Además de la identificación mineralógica, la DRX puede dar información acerca de la abundancia relativa de un mineral determinado.

A pesar de la rapidez con la que se obtienen los difractogramas, la interpretación de estos no es directa, sino que requiere experiencia y cierto conocimiento de las especies que pueden estar presentes. Normalmente, la interpretación no debe dejarse a “criterio de la máquina”: los difractómetros actuales llevan asociado un software de interpretación por comparación con patrones de respuesta almacenados en bases de datos.



Ciertamente, la presencia de un número importante de fases secundarias (solubles, metaestables y paracrystalinas), típicas de los residuos mineros, dificultan la preparación y análisis de las muestras. Otra limitación a tener en cuenta, es que muchas especies minerales de importancia en la movilización de metales, pueden estar en pequeñas concentraciones o ser amorfas, y por tanto indetectables con la técnica de difracción de rayos X (DRX). Por ejemplo, la schwertmannita (idealmente $\text{Fe}_8\text{O}_8 (\text{OH})_6 \text{SO}_4$ ó $\text{Fe}_{16}\text{O}_{16} (\text{OH})_{10} (\text{SO}_4)_3$), que fue inicialmente reconocida en diversos drenajes mineros ricos en metales pesados y sulfatos (Bigham et al., 1990, 1994, 1996; Childs *et al.*, 1998; Schwertmann *et al.*, 1995, Yu *et al.* (1998) presenta problemas para su identificación. En muestras en las que se dan mezclas de minerales, la baja intensidad de los picos de los difractogramas obtenidos para la swertmannita son ocultados por los producidos por minerales de mayor cristalinidad (como la goethita).

Dold (1999) aplicó el método de difracción diferencial de rayos X (DXRD) para detectar dicho mineral en la zona de oxidación de dos depósitos de lodos ricos en sulfuros, encontrando que aparece como una significativa fase secundaria acompañante de la jarosita.

En el método de difracción diferencial de rayos X, los “pics” originados por minerales acompañantes son minimizados por sustracción de los datos obtenidos con muestras puras de dichos minerales (Schulze, 1981 y 1994). Dold (2003) desarrolló un método de disolución de la schwertmannita y la ferrihidrita con oxalato amónico 0'2 M a pH 3 durante 1 h. en la oscuridad. El método fue acoplado con estudios de difracción diferencial de rayos X, para detectar con éxito la schwertmannita a bajas concentraciones en lodos mineros. Concluyó que el procedimiento es adecuado para disolver schwertmannita y ferrihidrita de 2 líneas, ambas de origen natural, en la mayoría de las muestras, si bien, en algún caso, se disuelve también algo de jarosita o goethita secundarias. Si solo interesa la schwertmannita se aumenta la selectividad del método reduciendo el tiempo del análisis a 15 minutos.



Además de la difracción diferencial, la analítica puede apoyarse en otros datos. El color o los colores presentes en las muestras pueden prestar algo de ayuda, aunque limitada, a la hora de identificar los minerales de las componen. Según Scheinost & Schwertmann (1999) el color es un medio relativamente seguro de identificar goethita, hematita, lepidocrocita, jarosita y maghemita. Sin embargo, debido a la inherente variabilidad de color y la semejanza entre ellos, la schwertmannita, la ferrihidrita y la akagaenita no se identifican normalmente de forma correcta.

Como ya se comentó, el conocimiento de pH en el medio estudiado, junto con el color y los datos geoquímicos pueden complementar los datos obtenidos mediante análisis mineralógicos y servir a la identificación de las fases minerales presentes.

Es de destacar, para los objetivos de distinción de fases minerales en estos ambientes que la extracción con oxalato amónico en oscuridad, disuelve la schwertmannita y la ferrihidrita, mientras que respeta a goethita y jarosita, lo que permite establecer proporciones relativas en muestras de mineralogía compleja. Las dos últimas suelen cristalizar bien y, por ello, pueden ser identificadas por difracción de rayos X incluso cuando no son las fracciones dominantes.

6.- REFERENCIAS

Al, T. A., Blowes, D. W., and Jambor J. L. 1994. A geochemical study of the main tailings impoundments at the Falconbridge Limited, Kidd Creek Division metallurgical Site, Timms, Ontario. *In*: Jambor, J.L, and Blowes, D.W., (eds.). Environmental geochemistry of sulfide mine-wastes: Mineralogical Association of Canada, Short Course Handbook, vol. 22, p. 271-292.

Bigham, J.M., Schwertmann, U., Carlson, L., Murad, E., 1990. A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 2743– 2758.



Bigham, J. M., Carlson, L., Murad, E., 1994. Schwertmannite, a new iron oxyhydroxy-sulphate from Pyhäsalmi, Finland, and other localities. *Mineralogical Magazine* 58, 641–648.

Bigham, J. M., Schwertmann, U., Traina, S. J., Winland, R.L., Wolf, M. 1996. Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60 (2), 185–195.

Bigham, J. M., Schwertmann, U. and Pfab, G. 1996. Influence of pH on mineral speciation in a bioreactor simulating acid mine drainage. *Applied Geochemistry*, v. 11, p.845-849.

Blowes, D. W., and Ptacek, C. J. 1994. Acid-neutralization mechanisms in inactive mine tailings, *In: Jambor, J.L, and Blowes, D.W., (eds.). Environmental geochemistry of sulfide mine-wastes: Mineralogical Association of Canada, Short Course Handbook, vol. 22, p. 271-292.*

Bubb, J. M., Lester, J. N. 1994. Anthropogenic heavy metals inputs to Lowland River systems, a case of study. The River Stour, UK. *Water, Air and Soil Pollution* 78: 279-296.

Childs, C. W., K. Inoue and C. Mizota. 1998. Natural and anthropogenic schwertmannites from Towada-Hachimantai National Park, Honshu, Japan. *Chemical Geology*, vol. 144, pp. 81-86.

Dold, B. 1999. *Mineralogical and geochemical changes of Copper flotation tailings in relation to their climatic settings and original composition—implications for acid mine drainage and element mobility.* PhD thesis, Terre et Environnement, vol. 18. 230 pp., Geneva.



Dold, B. 2003. Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste. *Journal of Geochemical Exploration*, 80, 55-68.

Jambor, J. L. 1994. Mineralogy of sulfide-rich tailings and their oxidation products, *In* :Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-wastes, Mineralogical Association of Canada Short Course Vol. 22, p. 59-102.

Kebbekus, B. B. and S. Mitra. 1998. *Environmental chemical analysis*. Blackie Academic & Professional. 330 p.

Murad, E. and P. Rojik. 2004. Jarosite, schwertmannite, goethite, ferrihydrite and lepidocrocite: the legacy of coal sulfide ore mining. *In*: Super Soil 2004: 3rd Australian New Zealand Soils Conference.

Schalscha, E. and I. Ahumada. 1998. Heavy metals in rivers and soils of Central Chile. *Water Science Technology*, 37(8): 251-255.

Scheinost, A.C. and U. Schwertmann. 1999. Color Identification of Iron Oxides and Hydroxysulfates: Use and Limitations. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63: 1463-1471.

Schulze, D. G. 1981. Identification of soil iron oxides minerals by differential X-ray diffraction. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45, 437– 440.

Schulze, D. G. 1994. Differential X-ray diffraction analysis of soil material. Quantitative methods in soil mineralogy, *SSSA Miscellaneous*, pp. 412–429.

Schwertmann, U., Bigham, J. M., Murad, E. 1995. The first occurrence of schwertmannite in a natural stream environment. *European Journal of Mineralogy* 7, 547– 552.



Strömberg, B. and Banwart, S. 1994. Kinetic modelling of geochemical processes at Aitik mining waste rock site in northern Sweden. *Applied Geochemistry*. v. 9, p. 583-595.

Tessier, A., Campbell, P. G. C., Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51, 844–851.

Van Geen, A., Takesue, R. and Chase, Z. 1999. Acid mine tailings in Southern Spain. *The Science of the Total Environment*, 242: 221-229.

Van Ryssen, R., Alam, M., Goeyens, L., Baeyens, W. 1998. The use of flux-corer experiments in the determination of heavy metal re-distribution in and of potential leaching from the sediments. *Water Science and Technology* 37, (6-7), 283-290.

Winland, R. L., Traina, S. J., and Bigham, J. M. 1991. Chemical composition of ochreous precipitates from Ohio coal mine drainage. *Journal of Environmental Quality*, 20, 452–460.

Yu, J-Y., B. Heo and H-W. Chang. 1998. Stability of schwertmannite and ferrihydrite in stream waters of Imgok and Osheep Creek polluted by acid mine drainage. *Goldschmidt Conference Proceedings* 1998, pp. 1675-1677.



**ANEXO: LISTADO DE BIBLIOGRAFÍA CITADA Y
RECOMENDADA**



Títulos de carácter general disponibles previo acceso a páginas WEB

Filipek, L. H., and Plumlee, G. S., (eds.). 1999, The environmental geochemistry of mineral deposits, Part B: case studies and research topics, Reviews in Economic Geology, vol. 6B: Littleton, Colorado, Society of Economic Geologists, Inc., 211 p. (<https://inet2.agiweb.org/seg/pubdetail.html?item=REV06>)

Hudson, T. L., Fox, F. D., and Plumlee, G. S. 1999. Metal mining and the environment, AGI Environmental Awareness Series 3: Alexandria, Virginia, American Geological Institute, 64 p. (<http://www.agiweb.org/pubs/pubdetail.html?item=604002>)

Jambor, J. L., and Blowes, D. W., (eds.) 1994. The environmental geochemistry of sulfide mine-wastes, Short Course Handbook Vol. 22: Nepean, Ontario, Mineralogical Association of Canada, 438 p. (<http://www.mineralogicalassociation.ca/>)

Jambor, J. L., Blowes, D. W., and Ritchie, A. I. M., (eds.) 2003. Environmental aspects of mine wastes, Short Course Handbook Vol. 31: Ottawa, Mineralogical Association of Canada, 430 p. (<http://www.mineralogicalassociation.ca/>)

King, T. V., (ed.) 1995. Environmental considerations of active and abandoned mine lands: Lessons from Summitville, Colorado: U.S. Geological Survey Bulletin 2220, 38 p. (Disponible en <http://pubs.usgs.gov/bul/b2220/b2220.html>)

MEND. 2001. Manual, 2001. summarizes the work completed by Mine Environment Neutral Drainage (MEND) in Canada in a six-volume set. (<http://www.nrcan.gc.ca/mms/canmet-mtb/mmsl-lmsm/mend/mendmanual-e.htm>)

Ministry of Energy and Mines and Ministry of Environment, Lands and Parks. 1998. Policy for metal leaching and acid rock drainage at minesites in British Columbia. (Disponible en <http://www.em.gov.bc.ca/mining/mineper/ardpolicy.htm>)

Morin, K. A., and Hutt, N. M. 1997. Environmental geochemistry of minesite drainage: practical theory and case studies: Vancouver, MDAG Publishing, 333 p. (<http://www.mdag.com/index-mine.html>)

Plumlee, G. S., and Logsdon, M. J. (eds.) 1999. The environmental geochemistry of mineral deposits, Part A: processes, techniques, and health issues, Reviews in Economic Geology, vol. 6A: Littleton, Colorado, Society of Economic Geologists, Inc., 371 p. (<https://inet2.agiweb.org/seg/pubdetail.html?item=REV06>)



Price, W. A., and Errington, J. . 1998. Guidelines for metal leaching and acid rock drainage at minesites in British Columbia: B.C. Ministry of Energy and Mines. (Disponible en <http://www.em.gov.bc.ca/mining/mineper/ardguide.htm>)

Smith, K. S., Briggs, P. H., Campbell, D. L., Castle, C. J., Desborough, G. A., Eppinger, R. G., III, Fitterman, D. V., Hageman, P. L., Leinz, R. W., Meeker, G. P., Stanton, M. R., Sutley, S. J., Swayze, G. A., and Yager, D. B. 2000. Tools for the rapid screening and characterization of historical metal-mining waste dumps, in Proceedings of the 2000 Billings Land Reclamation Symposium, Billings, Montana, March 20-24, 2000: Bozeman, Montana State University, Reclamation Research Unit Publication No. 00-01 (CD-ROM), p. 435-442. (Disponible en http://crustal.usgs.gov/minewaste/pdfs/ksmith_billings.pdf)

Smith, K. S., Campbell, D. L., Desborough, G. ., Hageman, P. L., Leinz, R. W., Stanton, M. R., Sutley, S. J., Swayze, G. A., and Yager, D. B. 2002. Toolkit for the rapid screening and characterization of waste piles on abandoned mine lands, in Seal, R.R., II and Foley, N.K., (eds.), Progress on Geoenvironmental Models for Selected Mineral Deposit Types, Chapter C: U.S. Geological Survey Open-File Report 02-0195 (on-line Version 1.0). (Disponible en <http://pubs.usgs.gov/of/2002/of02-195/>)

U.S. Environmental Protection Agency. 2000. Abandoned mine site characterization and cleanup handbook, EPA Regions 8, 9, 10: EPA 910-B-00-001, 11 chapters. (Disponible en <http://www.ott.wrcc.osmre.gov/library/hbmanual/epa530c.htm#download>)

U.S. Geological Survey. 1999. The USGS Abandoned Mine Lands Initiative—Protecting and restoring the environment near abandoned mine lands: U.S. Geological Survey Fact Sheet 095-99, 2 p. (Disponible en <http://www.usgs.gov/themes/factsheet/095-99/index.html>)

Otros trabajos publicados

A

Acker, J. G. and Bricker, O. P. 1992. The influence of pH on biotite dissolution and alteration kinetics at low temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 56; p. 3073-3092.

Adriano, D.C., 1986, Trace elements in the terrestrial environment, Springer-Verlag, New York, 533 pp

Ahern, C. R., A. E. Mc Elnea and L. A. Sullivan. 2004. Acid Sulfate Soils Laboratory Methods Guidelines. Queensland Department of Natural Resources, Mines and Energy. Indooroopilly, Queensland, Australia.

Ahonen, L. and Tuovinen, O. H. 1994. Solid phase alteration and iron transformation in column bioleaching of a complex sulfide ore. In: Alpers, C.N., and Blowes, D.W., (eds.), Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation: Washington, D.C. American Chemical Society Symposium Series 550, p. 79-89.



Al, T. A., Blowes, D. W., and Jambor J. L. 1994. A geochemical study of the main tailings impoundments at the Falconbridge Limited, Kidd Creek Division metallurgical Site, Timms, Ontario. In Jambor, J.L, and Blowes, D.W., eds., Environmental geochemistry of sulfide mine-wastes: Mineralogical Association of Canada, Short Course Handbook, vol. 22, p. 271-292.

Alexander, B., Leach, S., and Ingledew, W.J., 1987, The relationship between chemiosmotic parameters and sensitivity to anions and organic acids in the acidophile *Thiobacillus ferrooxidans*: *Journal of General Microbiology*, v. 133, p. 1171-1179.

Alexander, M. 1982. Most probable number method for microbial populations. In Page, A.L., Miller, R.H., and Keeney, D. R. (eds). *Methods of soil analysis, Part 2. Chemical and microbiological properties (2nd)*: Madison, Wis., American Society of Agronomy Monograph 9, p. 815-820.

Ali, M. A. and Dzombak, D. A. 1996. Competitive sorption of simple organic acids and sulfate on goethite. *Environmental Science & Technology* 30, pp 1061-1071.

Ali, M. A. and Dzombak, D. A. 1996. Interactions of copper, organic acids, and sulfate in goethite suspensions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, pp 5045-5053.

Allen, H.E., ed., 2002, *Bioavailability of Metals in Terrestrial Ecosystems: Importance of Partitioning for Bioavailability to Invertebrates, Microbes, and Plants*: Pensacola, FL, SETAC Press.

Alpers, C. N. and Blowes, D. W (eds). 1994. *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*. Washington, D.C. American Chemical Society Symposium Series 550.

Alpers, C. N. and Nordstrom, D. K.1991. Geochemical evolution of extremely acid mine waters at Iron Mountain, California: Are there any lower limits to pH? In: 2nd Intern. Conf. on the Abatement of Acidic Drainage, Sept. 16-18, 1991, Montreal, Canada, v. 2, p. 321-342.

Alpers, C. N., Blowes, D. W., Nordstrom, D. K., and Jambor, J. L.. 1994. Secondary minerals and acid mine water chemistry, in Jambor, J.L, and Blowes, D.W., eds., Environmental geochemistry of sulfide mine-wastes: Mineralogical Association of Canada, Short Course Handbook, vol. 22, p. 247-270.

Alpers, C. N., Maenz, C., Nordstrom, D. K., Erd, R. C., and Thompson, J. M. 1991. Storage of metals and acidity by iron-sulfate minerals associated with extremely acidic mine waters, Iron Mountain, California (abs): *Geological Society of America Abstracts with Programs*, v. 23, no. 5, p. 382.

Alpers, C. N., Nordstrom, D. K., and Ball, J. W. 1987. Solubility product of jarosite from acid mine water at Iron Mountain, California: *Sciences Geologiques Bulletin*, v. 42, p. 281-298.

Alpers, C.N., Nordstrom, D.K. and Thompson,J.M., 1994, Seasonal variations of Zn/Cu ratios in acid mine waters from Iron Mountain, California. In: Alpers, C.N. & Blowes, D.W. (Eds.), *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*. American Chemical Society Symposium Series 550, Washington, D.C. pp.324-344.



Alpers, C.N., and Nordstrom, D.K., 1999, Geochemical modeling of water-rock interactions in mining environments, in Plumlee, G.S., and Logsdon, M.J., eds., The environmental geochemistry of mineral deposits, Part A: processes, techniques, and health issues, Reviews in Economic Geology, vol. 6A: Littleton, Colorado, Society of Economic Geologists, Inc., p. 289-323.

Alpers, C.N., Jambor, J.L., and Nordstrom, D.K., eds., 2000, Sulfate minerals: crystallography, geochemistry, and environmental significance: Reviews in Mineralogy and Geochemistry, vol. 40: Washington, D.C., Mineralogical Society of America and The Geochemical Society, 608 p.

Amann, R. I. 1995a. In situ hybridization with rRNA-targeted probes as a tool to study the composition and dynamics of microbial communities, p. 92. *In*: Beijerinck Centennial. Microbial Physiology and Gene Regulation: Emerging Principles and Applications. W.A. Scheffers and J.P. van Dijken (Eds.), Delft University Press, The Netherlands.

Amann, R. I. 1995b. In situ identification of microorganisms by whole cell hybridization with rRNA-targeted nucleic acid probes, 3.3.6., p. 1-15. *In*: Molecular Microbial Ecology Manual. A.D.L. Akkerman, J.D. van Elsas and F.J. de Bruijn (eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands.

Amann, R and Kühl, M. 1998. *In situ* methods for assessment of microorganisms and their activities. *Curr. Opin. Microbiol.* 1: 352-358.

Amann, R., N. Springer, W. Ludwig, H. D. Görtz, and K. H. Schleifer. 1991. Identification in situ and phylogeny of uncultured bacterial endosymbionts. *Nature* 351: 161-164.

Amann, R. I., L. Krumholz and D. A. Stahl. 1990. Fluorescent-oligonucleotide probing of whole cells for determinative, phylogenetic and environmental studies in microbiology. *Journal of Bacteriology*, 172: 762-770.

Amann, R. I. Ludwig, W. and Schleifer, K. H. 1995. Phylogenetic Identification and In Situ Detection of Individual Microbial Cells without Cultivation *Microbiological Reviews* 59, 143-169.

Amann, R., Fuchs, B. M. and Behrens, S. 2001. The identification of microorganisms by fluorescence *in situ* hybridisation. *Current Opinion in Biotechnology*, 12: 231-236.

Anderson, M. A., Bertsch, P. M., Feldman, S. B., and Zelazny, L. W. 1991. Interactions of acidic metal-rich coal pile runoff with a subsoil: *Environmental Science & Technology*, v. 25, p. 2038- 2046.

Anon, J. B. 1974. Mine Waste Pollution of The Molonglo River: Final report on remedial measures. Joint Technical Committee. Australian Government Publishing Service, Canberra.

Anonymous. 1991. Study on Metals Recovery/Recycling from Acid Mine Drainage. MEND Project 3.21.1(a), July 1991. Mine Environment Neutral Drainage Program, Canada.

Anonymous. 1994. Canada-wide Survey of Acid Mine Drainage Characteristics, MEND Report 3.22.1, December 1994, Mine Environment Neutral Drainage Program, Canada.



Aplan, F. F., and Luckie, P. T. 1982. Methods of processing coal to remove sulfur: The Pennsylvania State University Earth and Mineral Sciences, v. 51, no. 3, p 25-29.

Armentia, H. and C. Webb. 1992. Ferrous sulphate oxidation using *Thiobacillus ferrooxidans* cells immobilised in polyurethane foam support particles. Appl. Microbiol. Biotechnol. 36: 697-700.

Arnold D E. 1991. Diversion wells: a low-cost approach to treatment of acid mine drainage. In: Proceedings of the 12th Annual West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium, pp 39-50. Charleston, West Virginia Mining and Reclamation Association.

Aschenbach, E. T. 1995. An examination of the processes and rates of carbonate dissolution in an artificial acid mine drainage solution: University Park, Pennsylvania State University, M.S. thesis, 128 p.

Atlas, R. M. 1993. Selective components, *In*: L. C. Parks (ed.), Handbook of microbiological media. CRC Press, Inc., Boca Raton, Fla. pp. 7-10.

Atlas, R. M. y R. Bartha. Ecología microbiana y microbiología ambiental. Pearson Allison Wesley Ed. 677 p.

B

Baas-Becking, L. G. M., Kaplan, I. R. and Moore, D. 1960. Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials. Journal of Geology, 68(3), 243-284.

Backes, C. A., Pulford, I. D., and Duncan, H. J. 1988. Treatments to combat pyrite oxidation in coal mine spoil: U.S. Bureau of Mines Information Circular IC-9183, v. 1, p. 91-96.

Baker, R. A. 1971. Evaluation of pyritic oxidation by nuclear methods: U.S. Environmental Protection Agency Water Pollution Control Research Report 14010--F1103/71.

Balistreri, L.S., 2002, Appendix: Definitions and references for aqueous geochemistry, in Seal, R.R., II, and Foley, N.K., eds., Progress on geoenvironmental models for selected mineral deposit types: U.S. Geological Survey Open-File Report 02-0195, p. 213. (Disponible en <http://pubs.usgs.gov/of/2002/of02-195/OF02-195Apx1.pdf>).

Banaszak, K. J., 1981, Predicted changes in the mineralogy of spoil as a function of net neutralization potential and rate of flushing, *in* 1981 Symposium on Surface Mining Hydrology, Sedimentology and Reclamation: Lexington, Ky., University of Kentucky, p. 459-462.

Banfield, J. F., and P. Hugenholtz. 2001. A community genomic approach to study of acid mine drainage biogeochemistry. Eleventh Annual V.M. Goldschmidt Conference. 3894. pdf.

Banks, D., Younger, P.L., Arnesen, R.-T., Iversen, E.R., & Banks, S.D. 1997. Mine-water chemistry: the good, the bad and the ugly. Environmental Geology, 32, pp. 157 - 174.

Banwart, S.A., Evans, K., & Croxford, S. 2002. Predicting mineral weathering rates at field scale for mine water risk assessment. *In* Younger, P.L., & Robins, N.S., (editors), Mine Water Hydrogeology and Geochemistry. Geological Society, London, Special Publication No. 198, pp 137 - 157.



Barnes, H. L., and Romberger, S. B. 1968. Chemical aspects of acid mine drainage. *Journal of Water Pollution Control Federation*, part 1, p. 371-384.

Barnes, I., Stuart, W. T., and Fisher, D. W. 1964. Field investigation of mine waters in the northern anthracite field Pennsylvania: U.S. Geological Survey Professional Paper 473-B, p. B1-B8.

Barnhisel, R. I., Powell, J. L., Akin, G. W., and Ebelhar, M. W. 1982. Characteristics and reclamation of "acid sulfate" mine spoils, in Kittrick, J.A., Fanning, D.S., and Hossner, L.R., eds., *Acid sulfate weathering: Madison, Wis.*, Soil Science Society of America, p. 37-63.

Barton, P., 1978, *The acid mine drainage*; in Nriagu, J.O. (Ed.), *Sulfur in the Environment*, Part II. *Ecological Impacts*: John Wiley and Sons, New York, pp. 313-358.

Barton-Bridges, J. P. and Robertson, A. M. 1989. Design and reclamation of mine waste facilities to control acid mine drainage. *Canadian Land Reclamation Association and the American Society for Surface Mining and Reclamation*, Calgary, August, 1989.

Basaran, A. H., and Tuovinen, O. H. 1987, Iron pyrite oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans*--Sulfur intermediates, soluble end products, and changes in biomass: *Coal Preparation*, v. 5, p. 39-55.

Bayless, E. R., and Olyphant, G. A. 1993. Acid generating salts and their relationship to the chemistry of ground water and storm runoff at an abandoned mine site in southwestern Indiana: *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 12, p. 313-328.

Beckett, P. H. T. 1989. The Use of Extractants in Studies on Trace Metals in Soils, Sewage Sludges and Sludge-Treated Soils. *Advances in Soil Science*, Vol. 9, pp. 143-171.

Belzile, N., DeVitre, R. R., and Tessier, A. 1989. In situ collection of diagenetic iron and manganese oxyhydroxides from natural sediments: *Nature*, v. 340, p. 376-377.

Bencala, K. E., and McKnight, D. M. 1987. Identifying in-stream variability: sampling iron in an acidic stream: In *Chemical Quality of Water and the Hydrologic Cycle*, Averett, R.C., and McKnight D.M., Eds., Lewis Publishers, p.255-270.

Benjamin, M. M., and Leckie, J. O. 1981. Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 79, p. 209-221.

Benner, S. G., Blowes, D. W. and Ptacek, C. J. 1997. Sulfate reduction in a permeable reactive wall for prevention of acid mine drainage. *Proceedings of the Division of Environmental Chemistry, American Chemical Society Meeting, San Francisco, CA, April 13-17, 1997*, 4 pp.

Bennett, J.W. & Lawton, M.D. 1995. Assessment of the Rum Jungle Strategy for acid mine drainage control. *Proceedings: Second Australian Acid Mine Drainage Workshop*, Charters Towers, Queensland, 28-31 March 1995, Grundon N.J. & Bell, L.C. (Eds), p 179-190. Australian Centre for Minesite Rehabilitation Research. Brisbane, Qld, Australia.

Berner, R.A. 1984. Sedimentary pyrite formation--An update: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 48, p. 605-615.



- Bethke, C.M., 1996, *Geochemical reaction modeling--concepts and applications*: New York, Oxford University Press, 397 p.
- Beyer, M., Ebner, H. G., and Klein, J. 1986. Bacterial desulfurization of German hard coal, in Lawrence, R.W., Branion, R.M.R., and Ebner, H.G., eds., *Fundamental and applied biohydrometallurgy*: Elsevier, *Process Metallurgy* 4, p. 151-170.
- Bhatti T. M., Bigham J. M., Vuorinen A, and Tuovinen O. H. 1994. Alteration of mica and feldspar associated with the microbiological oxidation of pyrrhotite and pyrite. In: Alpers C.N., and Blowes, D.W., eds., *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*. Washington, D.C. American Chemical Society Symposium Series 550, pp 90-105.
- Bhole A. G. 1994. Acid mine drainage and its treatment. In: Proc. Int. Symp. on the Impact of Mining on the Environment, Problems and Solutions, pp 131-142, A.A. Balkema, Rotterdam.
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., Carlson, L., Murad, E., 1990. A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 2743– 2758.
- Bigham, J. M., Carlson, L., Murad, E., 1994. Schwertmannite, a new iron oxyhydroxy-sulphate from Pyhäsalmi, Finland, and other localities. *Mineralogical Magazine* 58, 641– 648.
- Bigham, J. M., Schwertmann, U., Traina, S. J., Winland, R.L., Wolf, M. 1996. Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60 (2), 185–195.
- Bigham, J. M., Schwertmann, U. and Pfab, G. 1996. Influence of pH on mineral speciation in a bioreactor simulating acid mine drainage. *Applied Geochemistry*, v. 11, p.845-849.
- Bigham, J. M., Schwertmann, U., Traina, S. J., Winland, R. L., and Wolf, M. 1996. Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 60, p. 2111-2121.
- Bigham, J.M., and Nordstrom, D.K., 2000, Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters, in Alpers, C.N., Jambor, J.L., and Nordstrom, D.K., eds., *Sulfate minerals: crystallography, geochemistry, and environmental significance*, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 40: Washington, D.C., Mineralogical Society of America and The Geochemical Society, p. 351-403.
- Blowes, D. W. and Jambor, J.L. 1990. The pore-water geochemistry and mineralogy of the vadose zone of the Waite Amulet mine tailings impoundment, Noranda, Quebec. *Applied Geochemistry*, 5:327-346.
- Blowes, D. W., and Ptacek, C. J. 1994. Acid-neutralization mechanisms in inactive mine tailings, in Jambor, J.L, and Blowes, D.W., eds., *Environmental geochemistry of sulfide mine-wastes*: Mineralogical Association of Canada, Short Course Handbook, vol. 22, p. 271-292.
- Blowes, D. W., J. A. Cherry, E. J. Reardon and J. L. Jambor, 1991. The formation and potential importance of cemented layers in inactive sulfide mine tailings. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55:965-978.



- Blowes, D. W., T. A. Al, L. Lortie, W. D. Gould and J. L. Jambor, 1995. Microbiological, Chemical, Mineralogical characterization of the Kidd Creek mine-tailings impoundment, Timmins Area, Ontario. *Geomicrobiology Journal*, 13:13-31.
- Bond, P. L. and J. F. Banfield. 2001. Design and performance of μ RNA targeted oligonucleótidos probes for in situ detection and phylogenetic identification of microorganisms inhabiting acid mine drainage environments. *Microb. Ecol.* 41: 149-161.
- Bond, P. L., G. K. Druschel and J. F. Banfield. 2000. Comparison of acid mine drainage microbial communities in physically and geochemically distinct ecosystems *Appl. Environ. Microbiol.*, 66: 4962-4973.
- Boorman, R. S. and Watson, D. M. 1976. Chemical processes in abandoned sulphide tailings dumps and environmental implication for northeastern New Brunswick, Canadian Institute of Mining and Metallurgy Bulletin, v. 69, no. 772, p. 86-96.
- Borek, S. L. 1994. Effect of humidity on pyrite oxidation. In: *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation* In: Alpers, C.N. and Blowes, D.W. (eds.), Washington, D.C. American Chemical Society Symposium Series 550, p. 31-44.
- Borek, S. L. 1992. The effect of humidity on pyrite oxidation (abs.), In: *Book of Abstracts 204th ACS National Meeting*, Washington, D.C., August 23-28, 1992: Washington, D.C., American Chemical Society, Part 1, GEOC 13.
- Borsch, L., 1995, Some observations on mineral properties and analytical reproducibility in geochemical samples: *Mining Engineering*, June, 1995, p. 567-569.
- Bos, P., and Kuenen, J. G. 1990. Microbial treatment of coal, in Ehrlich, H.L., and Brierley, C.L., eds., *Microbial mineral recovery*: New York, McGraw-Hill, p. 343-377.
- Bosecker, K. 1997. Bioleaching: metal solubilization by microorganisms. *FEMS Microbiol. Rev.* 20: 109-115.
- Bowell, R. J, Fuge R, Connelly, R. and Sadler, P. J. K. 1996. Controls on ochre chemistry and precipitation from coal and metal mines. In: *Minerals, Metals and the Environment II*, pp 293-321, The Institution of Mining and Metallurgy, London.
- Bowell, R. J., Rees, S. B., and Parshley, J. V. 2000, Geochemical predictions of metal leaching and acid generation: Geologic controls and baseline assessment In: Cluer, J. K., Price, J.G., Struhsacker, E. M., Hardyman, R. F., and Morris, C. L. (eds.), *Geology and Ore Deposits 2000*.
- Boyle, T.P. 2000, Use of risk assessment to evaluate effects and plan remediation of abandoned mines, in *Proceedings of the Seventh International Conference on Tailings and Mine Waste*: Rotterdam, Netherlands, A.A. Balkema, p. 461-466.
- Bradham, W. S., and Caruccio, F. T. 1990. A comparative study of tailings analysis using acid/base accounting, cells, columns and soxhlets, in *Proceedings of the 1990 Mining and Reclamation Conference and Exhibition*: Morgantown, West Virginia University, v. 1, p. 19-25.



Brady, N.C., 1974, The nature and properties of soils (8th): New York, Macmillan Publishing Co., Inc., 639 p.

Brady, K. B. C., and Hornberger, R. J. 1989. Mine drainage prediction and overburden analysis in Pennsylvania, In: Proceedings 10th Annual Meeting West Virginia Surface Mine Drainage Task Force: Morgantown, W.Va., West Virginia University, 13 p.

Brady, K. B. C., and Smith, M. W. 1990. Pyritic sulfur analyses for coal overburden--differences between laboratories, in 1990 Symposium on Surface Mining Hydrology, Sedimentology and Reclamation: Lexington, Ky., University of Kentucky, p. 53-58.

Brady, K. B. C., and Cravotta, C. A., III. 1992. Acid base accounting--An improved method of interpreting overburden chemistry to predict the quality of coal-mine drainage, In: Proceedings 13th Annual Meeting West Virginia Surface Mine Drainage Task Force: Morgantown, W.Va., West Virginia University, 10 p.

Brady, K. B. C., Rose, A. W., and Abate, C. 1992. Implications of carbonate weathering on hydrogeology, coal overburden chemistry, and groundwater quality (abs.): Geological Society of America, GSA Abstracts with Programs, v. 24, no. 3, p. 9.

Brady, K. B. C., Shaulis, J. R., and Skema, V. W. 1988. A study of mine drainage quality and prediction using overburden analysis and paleoenvironmental reconstructions, Fayette County, Pennsylvania: U.S. Bureau of Mines Information Circular 9183, v. 1, p. 33-43.

Brady, K. B. C., and Cravotta, C. A., III. 1992. Acid base accounting--An improved method of interpreting overburden chemistry to predict the quality of coal-mine drainage, In: Proceedings 13th Annual Meeting West Virginia Surface Mine Drainage Task Force:: Morgantown, W.Va., West Virginia University, 10 p.

Brady, K. B. C., Perry, E. F, Beam, R. L. 1994. Evaluation of acid-base accounting to predict the quality of drainage at surface coal mines in Pennsylvania, USA. In: U.S. Bur. of Mines Special Publication SP-06A-94, p. 138-147.

Brant, D. L., and Ziemkiewicz, P. F. 1997. Passive removal of manganese from acid mine drainage in Proceedings of the 1997 National Meeting of the American Society for Surface Mining and Reclamation, May 10-15, 1997, Austin, Texas: Princeton, W.V., American Society for Surface Mining and Reclamation, p. 741-744.

Breen, K. J., 1982, Control of Eh and pH to evaluate the rate of pyrite oxidation: University Park, Pennsylvania State University, M.S. paper, 52 p.

Brickett, L. A., Hammack, R. W., and Edenborn, H. M. 1995. Comparison of methods used to inhibit bacterial activity in sulfide ore bioleaching experiments: Hydrometallurgy, v. 39, p. 293-305.

Brierley, C.L. 1982. Microbiological mining: Scientific American, v. 247, no. 2, p. 44-53.

Brierley, C. L., and Brierley, J. A. 1981. Microbiological processes in recovery of metals from ores, in Kuhn, M.C., ed., Process and fundamental considerations of selected hydrometallurgical systems: New York, AIME, p. 63-68.



Briggs, P. H. 1990. Elemental analysis of geologic materials by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, *In: Arbogast, B.F., Quality Assurance Manual for the Branch of Geochemistry: U.S. Geological Survey Open-File Report 90-668*, p. 83-91.

Brock, T. D. and Gustafson, J. 1976. Ferric iron reduction by sulfur-and iron-oxidizing bacteria. *Applied and Environmental Microbiology* 32, 567-571.

Brodie M. J., Broughton, L. M., and Robertson, A. M. 1991. A conceptual rock classification system for waste management and a laboratory method for ARD prediction from rock piles. Second International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Montreal, September 16-18, 1991.

Broshears, R. E., Runkel, R. L., Kimball, B. A., McKnight, D. M., and Bencala K. E. 1996. Reactive solute transport in an acidic stream: Experimental pH increase and simulation of controls on pH, aluminum, and iron: *Environmental Science and Technology*, v.30, p.3016-3024.

Broughton, L. M. and Robertson, A. M. 1991. Modelling of leachate quality from acid generating waste rock dumps. In: *Proceedings of Second International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Ottawa, Ontario (September)*, v. 3, pp 341-361.

Broughton L. M. and Robertson, A. M. 1992. Acid rock drainage from mines: where we are now. IMM Minerals, Metals and Environment Conference, Manchester, U.K., February 4-6, 1992. (e-mail arobertson@infomine.com)

Broughton, L. M. and Robertson, A. M. 1992. Reliability of ARD testing. Workshop on U.S. EPA Specifications for Tests to Predict Acid Generation from Non-Coal Mining Wastes, Las Vegas, Nevada, July 30-31, 1992. (e-mail arobertson@infomine.com)

Brown, A. D. and Jurinak, J. J. 1989. Mechanism of pyrite oxidation in aqueous mixtures: *Journal Environmental Quality*, v. 18, p. 545-550.

Bruynesteyn, A. and Hacke,l R. P. 1984. Evaluation of acid production potential of mining waste materials. *Minerals and the Environrnt*, 4(1), pp 5-8.

Bruynesteyn, A. Duncan, D. W, and Ballard, J. K. 1977. An evaluation of leaching characteristics of Butte leaching ore. *Hydrometallurgy* (2), pp 235-248.

Bruynesteyn, A. and Duncan, D. W. 1979. Determination of acid production potential of waste materials. AIME Annual Meeting paper A-79-29. New Orleans, LA, February 19-21, 1979.

Bruynesteyn, A., and Hackl, R.P., 1984, Evaluation of acid production potential of mining waste materials. *Minerals and the Environment*, v. 4 (1), p. 5-8.

Bryner, L.C., and Jameson, A.K., 1958, Microorganisms in leaching sulfide minerals: *Applied Microbiology*, v. 6, p. 281-287.

Bubb, J. M., Lester, J. N. 1994. Antropogenic heavy metals inputs to Lowland River systems, a case of study. The River Stour, UK. *Water, Air and Soil Pollution* 78: 279-296.



Burns R. G. and Fisher D. S. (1990). Iron-sulfur mineralogy of Mars: Magmatic evolution and chemical weathering products. *J. Geophys. Res.* 95, 14415-14421.

Burt, R. A., and Caruccio, F. T., 1986, The effect of limestone treatments on the rate of acid generation from pyritic mine gangue: *Environmental Geochemistry and Health*, v. 8, no. 3, p. 71-78.

C

Cadenhead, P., and Sublette, K. L. 1990. Oxidation of hydrogen sulfide by *Thiobacilli*: *Biotechnology and Bioengineering*, v. 35, p. 1150-1154.

Cagnetta, P. J., and Jencks, E. M. 1990. An evaluation of lime requirement tests on pyritic minesoils, in *Proceedings of the 1990 Mining and Reclamation Conference and Exhibition*: Morgantown, W. Va., West Virginia University, v. 2, p. 563-571.

Campbell, P.G.C., Lewis, A.G., Chapman, P.M., Crowder, A.A., Fletcher, W.K., Imber, B., Luoma, S.N., Stokes, P.M., and Winfrey, M., 1988, Biologically available metals in sediments: National Research Council Canada Publication No. NRCC 27694, 298 p.

Cardoso Fonseca, E., Martin, H. 1986. The selective extraction of Pb and Zn in selected mineral and soil samples, application in geochemical exploration (Portugal). *Journal of Geochemical Exploration* 26, 231-248.

Cardoso Fonseca, E., Claudino Cardoso, J., Estela Martins, M. and Margarida Valrinho, M., 1992. Selective chemical extraction of Cu from selected mineral and soil samples: enhancement of Cu geochemical anomalies in Southern Portugal, *Jour. Geochem. Exploration*, 43, 249-263.

Caruccio, F. T. 1967. An evaluation of factors affecting acid mine drainage production from various strata of the Allegheny Group and the ground water interactions in selected areas of western Pennsylvania: University Park, Pennsylvania State University, Ph.D. thesis, 213 p.

Caruccio, F. T. 1970. The quantification of reactive pyrite by grain size: Department of Geological Sciences, State University College, New Paltz, New York, p. 123-130.

Caruccio, F.T. 1975. Estimating the Acid Potential of Coal Mine Refuse. In Chadwick, M.J., & Goodman, G.T., (Editors), *The Ecology of Resource Degradation and Renewal*. (Proceedings of the 15th Symposium of the British Ecological Society, 10-12 July 1973). Blackwell Scientific, Oxford. pp 197 - 205.

Caruccio, F. T. and Ferm, J. C. 1974. Paleoenvironment--Predictor of acid mine drainage problems: National Coal Association/ Bituminous Coal Research Inc., 5th Symposium on Coal Mine Drainage Research, Louisville, Ky., p. 5-9.

Caruccio, F. T. and Geidel, G. 1981. A comparison of the acid producing potential of two year old versus two month old cores of overburden of a coal mine, West Virginia (abs.): *Geological Society of America, GSA Abstracts with Programs*, v. 13, no. 7, p. 423.

Caruccio, F. T. and G. Geidel. 1982. The geologic distribution of pyrite and calcareous material and its relationships to overburden sampling. *In*: Simpson, D. G. and W. T. Plass (ed.). *Proceedings of*



Seminar on the Role of Overburden Analysis in Surface Mining. Wheeling, W. Va., May 1980. Bureau of Mines Information Circular 8863/1982. pp. 2-12.

Caruccio, F. T., and Geidel, G. 1984. Induced alkaline recharge zones to mitigate acidic seeps, in 1984 Symposium on Surface Mining Hydrology, Sedimentology and Reclamation: Lexington, Ky., University of Kentucky, p.

Caruccio, F. T., and Parizek, R. R. 1968. An evaluation of factors affecting acid mine drainage production and the ground water interactions in selected areas of western Pennsylvania: National Coal Association/ Bituminous Coal Research Inc., 2nd Symposium on Coal Mine Drainage Research, Pittsburgh, Pa., p. 107-151.

Cathles, L. M. 1994. Attempts to model the industrial scale leaching of copper-bearing mine wastes. In: Alpers C.N., and Blowes, D.W., eds., *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*: Washington, D.C. American Chemical Society Symposium Series 550, p. 123-131.

Cathles, L.M., 1982, Acid mine drainage: University Park, Pennsylvania State University Earth and Mineral Sciences, v. 51, no. 4, p. 37-41.

Cathles, L.M., 1994, Attempts to model the industrial scale leaching of copper-bearing mine wastes, in Alpers C.N., and Blowes, D.W., eds., *Environmental geochemistry of sulfide oxidation*: Washington, D.C. American Chemical Society Symposium Series 550, p. 123-131.

Cathles, L.M., and Breen, K.J., 1983, Removal of pyrite from coal by heap leaching: University Park, Pennsylvania State University, College of Earth and Mineral Sciences Final Report, 106 p. and 6 appendices.

Chao, T.T., 1984. Use of partial dissolution techniques in geochemical exploration. *Journal of Geochemical Exploration* 20, 101–135.

Chao, T.T., Sanzolone, R.F. 1977. Chemical dissolution of sulfide minerals. *Journal of Research of the U.S. Geological Survey* 5, 409–412.

Chao, T.T. and Zhou, L. 1983. Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. *Journal of Soil Science Soc. Am. Proc.* 47, 225– 232.

Chao, T. T., and R. F. Sanzolone. 1992. Decomposition techniques. *Journal of Geochemical Exploration*, 44: 65-106.

Childs, C. W., K. Inoue and C. Mizota. 1998. Natural and anthropogenetic schwertmannites from Towada-Hachimantai National Park, Honshu, Japan. *Chemical Geology*, vol. 144, pp. 81-86.

Choi, W. K, and Torma, A. E., 1990, Electrochemical and semiconducting aspects of pyritic coal desulfurization by *Thiobacillus ferrooxidans*, in Markuszewski, R., and Wheelock, T. D., eds., *Processing and utilization of high-sulfur coals III*: Amsterdam, Elsevier Science Publishers, p. 449-458.

Coastech Research Inc. 1989. Investigation of prediction techniques for acid mine drainage. DSS File No. 30SQ.23440-7-9178. Report to Canada Center for Mineral and Energy



Technology for Mine Environment Neutral Drainage (MEND) Program. MEND Secretariat, Ottawa, Ontario, Canada.

Colleman, N. T. and G. W. Thomas. 1967. The Basic Chemistry of soil acidity. *In*: Pearson, R.W. and Adams, F. (eds.) Soil Acidity and Liming. Am.Soc.Agron. Madison. WI.

Colmer A. R, Temple K. L, and Hinkle M E. 1950. An iron-oxidizing bacterium from the drainage of some bituminous coal mines. *Journal of Bacteriology*, v. 59, pp 317-328.

Colmer, A. R., and Hinkle, M. E. 1947. The role of microorganisms in acid mine drainage--A preliminary report: *Science*, v. 106, no. 2747, p. 253-256.

Corrick, J. D. and Sutton, J. A. 1961. Three Chemosynthetic Autotrophic Bacteria Important to Leaching Operations at Arizona Copper Mines. Bureau of Mines Report of Investigation 5718, 1961, 8 pp.

Corrick, J. D. and Sutton, J. A. 1965. Copper Extraction from a Low-grade ore by *Ferrobacillus ferrooxidans* (Effect of Environmental and Nutritional Factors). Bureau of Mines Report of Investigation 6714, 21 pp.

Costerton, J.W., Z. Lewandowski, D.E. Caldwell, D.R. Korber, and H.M. Lapin-Scott. 1995. Microbial biofilms. *Americ. Rev. Microbiol.* 49:711-745.

Costigan, P. A., A. D. Bradshaw and R. P. Gemmell. 1981. The Reclamation of Acidic Colliery Spoil: 1. Acid production potential. *Journal of Applied Ecology*, 18: 865-878.

Cravotta C. A., Brady, K., Smith, M. W., and Beam, R. L. 1990. Effectiveness of the addition of alkaline materials at surface coal mines in preventing or abating AMD: Part 1. Geochemical considerations. *In: Proceedings of the 1990 Mining and Reclamation Conference and Exhibition*, vol. 1, WV Univ. Morgantown, WV, pp 221-225.

Cravotta, C. A., III. 1994. Secondary iron-sulfate minerals as sources of sulfate and acidity--The geochemical evolution of acidic ground water at a reclaimed surface coal mine in Pennsylvania, in Alpers C. N., and Blowes, D. W., eds., *Environmental geochemistry of sulfide oxidation*: Washington, D.C. American Chemical Society Symposium Series 550, p. 345-364.

Cravotta, C. A. III, Dugas, D. L., Brady, K. B. C., and Kovalchuk, T. E. 1994. Effects of selective handling of pyritic, acid-forming materials on the chemistry of pore gas and ground water at a reclaimed surface coal mine in Clarion County, PA, USA: U.S. Bureau of Mines Special Publication SP 06A, p. 365-374.

Cravotta, C. A., III, and Bird, P. H. 1995. Effects of water saturation and microbial activity on acid production and metals transport from pyritic shale (abs.): *EOS*, v. 76, no. 17, p.S149.

Cravotta, C. A., III, Brady, K. B. C., Rose, A. W., and Douds, J.B., 1999, Frequency distribution of the pH of coal-mine drainage in Pennsylvania, in U.S. Geological Survey Toxic Substances Hydrology Program--Proceedings of the Technical Meeting Charleston South Carolina March 8-12,1999--Volume 1 of 3--Contamination From Hard-Rock Mining: U. S. Geological Survey Water-Resources Investigation Report 99-4018A. (Disponible en http://toxics.usgs.gov/pubs/wri99-4018/Volume1/sectionD/1507_Cravotta/index.html)



Cravotta, C. A., III, and Bilger, M. D., 2001, Water-quality trends for a coal-mined watershed in Eastern Pennsylvania: Geochemistry--Exploration, Environment, Analysis, v. 1, p. 33-50. (Disponibile en http://mine-drainage.usgs.gov/pubs/cravotta/geaa_final.pdf)

Craze, B. 1977. Restoration of Captains Flat Mining Area. J. Soil Cons. New South Gales, 33: 98-105.

Crock, J.G., Arbogast, B.F., and Lamothe, P.J., 1999, Laboratory methods for the analysis of environmental samples, in Plumlee, G.S., and Logsdon, M.J., eds., The environmental geochemistry of mineral deposits, Part A: processes, techniques, and health issues, Reviews in Economic Geology, vol. 6A: Littleton, Colorado, Society of Economic Geologists, Inc., p. 265-287.

Crundwell, F. K. 1997. The kinetics of the chemiosmotic proton circuit of the iron-oxidising bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*. Bioelectrochemistry and Bioenergetics, 43: 115-122.

Crundwell, F. K. 1996. The formation of biofilms of iron-oxidising bacteria on pyrite, Minerals Engineering, 9: 1081-1089.

Czamanske, G. K., Ingamells, C. O. 1970. Selective chemical dissolution of sulfide minerals: a method of mineral separation. American Mineralogist 55, 2131– 2134.

D

Davis, A. 1981. Sulfur in coal: University Park, Pennsylvania State University Earth and Mineral Sciences, v. 51, no. 2, p. 13-21.

Davis, J. A. 1984. Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matter: Geochimica et Cosmochimica Acta: v. 48, p. 679-691.

Davis, J. A., and D. B. Kent, 1990. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry: in Mineral-Water Interface Geochemistry, M. F. Hochella and A. F. White, (eds.), Reviews in Mineralogy, v. 23, p. 177-260.

De Endredy, A. S. 1963. Estimation of free iron oxides in soils and clays by a photolytic method, Clay Min. Bull., 5, 209–217.

Deissmann, G., Plueger, W. L. and Kistingner, S. 1995. Effects of Redox- and pH-Changes on Contaminants in Acid Mine Waters from the Ronneburg Mine (Thuringia, Germany): A Comparative Laboratory Study. In: Uranium Mining and Hydrogeology, Proceedings of the International Conference and Workshop Freiberg, Germany, Oct. 1995, Verlag Sven von Loga, Koeln 1995, S.111-120.

Dennis, R. S. and Higgins, I. R. 1995. Acid recovery from spent pickling liquors and electrolytes via continuous ion exchange. In: *New Remediation Technology in the Changing Environmental Arena* (eds Scheiner B J, Chatwin T D, El-Shall H, Kawatra S K and Torma A E), pp 111-116, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Littleton, Colorado.



Desborough, G. A., Briggs, P. H., and Mazza, N. 1998. Chemical and mineralogical characteristics and acid-neutralizing potential of fresh and altered rocks and soils of the Boulder River headwaters in Basin and Cataract Creeks of northern Jefferson Co., Montana: U.S. Geological Survey Open-File Report 98-40, 21 p. (Disponibile en <http://pubs.usgs.gov/of/1998/ofr-98-0040/>)

Desborough, G. A., Briggs, P. H., Mazza, N., and Driscoll, R. 1998. Acid-neutralizing potential of minerals in intrusive rocks of the Boulder batholith in northern Jefferson, Co., Montana: U.S. Geological Survey Open-File Report 98-364, 21 p. (Disponibile en <http://pubs.usgs.gov/of/1998/ofr-98-0364/>)

Desborough, G. A., Leinz, R., Smith, K. S., Hageman, P., Fey, D., and Nash, T. 1999. Acid generation and metal mobility of some metal-mining related wastes in Colorado: U.S. Geological Survey Open-File Report 99-322.

Desborough, G. A., Leinz, R., Sutley, S., Briggs, P., Swayze, G., Smith, K., and Breit, G. 2000. Leaching studies of schwertmannite-rich precipitates from the Animas River headwaters, Colorado, and Boulder River headwaters: U.S. Geological Survey Open-File Report 00-004, 16 p.

Diehl, S.F., Smith, K. S., Desborough, G. A., White, W. W., III, Lapakko, K., Goldhaber, M. B., and Fey, D. L. 2003. Trace metal sources and release from sulfide-rich mine wastes: Examples from humidity cell test of hard-rock mine waste and from Warrior Basin coal, in Proceedings, 2003 National Meeting of the American Society of Mining and Reclamation and 9th Billings Land Reclamation Symposium, Billings, MT, June 3-6, 2003: Lexington, Kentucky, American Society of Mining and Reclamation.

diPreto, R. 1986. Premining prediction of acid drainage potential for surface coal mines in northern West Virginia: Morgantown, W.Va., West Virginia University, M.S.thesis, 217 p.

diPreto, R., and Rauch, H. 1987. Premining prediction of acid potential for surface mines in West Virginia, in 1987 Symposium on Surface Mining Hydrology, Sedimentology and Reclamation: Lexington, Ky., University of Kentucky, p. 395-404.

diPreto, R. S. and Rauch, H. W. 1988. Use of acid-base accounts in premining prediction of acid drainage potential: A new approach from northern West Virginia. U.S. Bureau of Mines IC 9183, pp 1-10.

Dixon, J. B., Hossner, L. R., Senkayi, A. L., and Egashira, K. 1982. Mineralogical properties of lignite overburden as they relate to mine spoil reclamation, in Kittrick, J..A., Fanning, D.S., and Hossner, L..R., eds., Acid sulfate weathering: Soil Science Society of America, p. 169-191.

Doit. 1996. Abandoned Mine Waste Working Group - Final Report. Federal Advisory Committee to Develop On-site Innovative Technologies, June 1996.

Dold, B. 1999. Mineralogical and geochemical changes of Copper flotation tailings in relation to their climatic settings and original composition—implications for acid mine drainage and element mobility. PhD thesis, Terre et Environement, vol. 18. 230 pp., Geneva.



- Dold, B. 2003a. Dissolution kinetics of schwertmannite and ferrihydrite in oxidized mine samples and their detection by differential X-ray diffraction (DXRD). *Applied Geochemistry*.
- Dold, B. 2003b. Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste. *Journal of Geochemical Exploration*, 80, 55-68.
- Dold, B. 2003c. Aguas ácidas: Formación, predicción, control y prevención. *Minería*, 310, 29-37.
- Dold, B., Fontboté, L. 2001. Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy and mineral processing. Special Issue: geochemical studies of mining and the environment. *Journal of Geochemical Exploration* 74 (1-3), 3- 55.
- Dold, B., Fontboté, L. 2002. A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of the Feoxide Cu-Au deposits from the Punta del Cobre district, northern Chile. *Chemical Geology* 189, 135-163.
- Dold, B., Eppinger, K. J., Kölling, M. 1996. Pyrite oxidation and the associated geochemical processes in tailings in the Atacama desert/Chile: the influence of men controlled water input after disuse. *Clean Technology for the Mining Industry*, Santiago, 417-427.
- Doyle, F. M. 1990. Acid mine drainage from sulphide ore deposits. In: *Sulphide Deposits - Their Origin and Processing*, pp 301-310, The Institution of Mining and Metallurgy, London.
- Drake, P. L., R. H. Lambeth, A. J. Paulson. 1995. Metal release characteristics of tailing in a marine environment - A Laboratory Study. In: *Proceedings of the National Meeting of the American Society of Surface Mining and Reclamation*.
- Dresel, P. E. 1989. The dissolution kinetics of siderite and its effect on acid mine drainage. University Park, Pennsylvania State University, Ph.D. thesis, 250 p.
- Drever, J. I. 1982. *The geochemistry of natural waters*: Englewood Cliffs, N.J., Prentice-Hall, Inc., 388 p.
- Drever, J. I., and Swoboda-Colberg, N. 1989. Mineral weathering rates in acid-sensitive catchments--extrapolation of laboratory experiments to the field, in Miles, D. L., ed. *Proceedings of the 6th International Symposium on Water-Rock Interaction*: Rotterdam, A.A. Balkema, WRI-6, p. 211-214.
- Druschel, G. K., B. J. Baker, T. M. Gihring and J. F. Banfield 2004. Acid mine drainage biogeochemistry at Iron Mountain, California. *Geochemical Transactions*, Vol. 5, No 2, pp. 13-20.
- Duex T. A. 1994. Acid rock drainage at the Richmond Hill Mine, Lawrence County, South Dakota. *Proceedings of the Fifth Western Regional Conference on Precious Metals, Coal and the Environment*, Society for Mining Metallurgy and Exploration Inc., Lead, SD (October). pp 124-134.



Dugan, P.R. 1975. Bacterial ecology of strip mine areas and its relationship to the production of acidic mine drainage: *Ohio Journal of Science*, v. 75, p. 266-279.

Dugan, P. R., C. B. Mac Millan and R. M. Pfister 1970. Aerobic heterotrophic bacteria indigenous to pH 2.8 acid mine water: predominant slime-producing bacteria in acid streamers. *Journal of Bacteriology*, 101: 982-988.

Dugas, D. L., Cravotta, C. A., III, and Saad, D. A. 1993. Water-quality data for two surface coal mines reclaimed with alkaline waste or urban sewage sludge, Clarion County, Pennsylvania, May 1983 through November 1989: U.S. Geological Survey Open-File Report 93-115, 153 p.

Duncan, D. W., Lundesman, J, and Walden C. C. 1967. Role of *Thiobacillus ferrooxidans* in the Oxidation of Sulfide Minerals. *Can. J. Microbiol.* 13, pp 397-403.

Durkin, T. V. 1994. Acid mine drainage, an old problem with new solutions - Reclamation at the Richmond Hill Mine, South Dakota. *Proceedings of the Fifth Western Regional Conference on Precious Metals, Coal and the Environment*, Society for Mining Metallurgy and Exploration Inc., Lead, SD (October). pp 16-25.

Durkin, T. V. 1995. New technology is needed to manage sulfide mine waste. *Mining Engineering*, v. 47, no. 6, p 507 & 511.

Durlin, R. R. and Schaffstall, W. P. 1993. Water resources data Pennsylvania, water year 1992, 2. Susquehanna and Potomac River Basins: U.S. Geological Survey Water-Data Report PA-92-2, p. 236-246.

Dutrizac, J. E. and MacDonald, R.J.C, 1974, Ferric ion as a leaching medium. *Minerals Sci. Eng.*, 6, pp. 59-104.

Dutrizac, J. E., 1984. Jarosite-type compounds and their application in the metallurgical industry, in Osseo-Asare, K., and Miller, J.D., eds., *Hydrometallurgy research, development, and plant practice*: New York, AIME, p. 531-551.

E

Ebená. G. 2003. Sulfidic mine waste microorganisms in an ecological context. Doctoral Thesis, Institute of Technology, Department of Biology. Linköping Universtiy. Sweden, 51 pp.

Edvardsson, U. 1988 The use of a rotating barrel to determine bacterial leaching of arsenopyrite/pyrite concentrates: *Biorecovery*, v. 1, p. 43-50.

Edwards, D. A. and Lawrence, R. W. 1995. Hydrogeological site characterization in an acid rock drainage management program. In: *Reclamation in Extreme Environments*. Proc. BC Mine Reclamation Symposium, Dawson Creek, June 19-23, 1995.

Edwards, K. J., T. M. Gihring and J. F. Banfield 1990. Seasonal variations in microbial populations and environmental conditions in an extreme acid mine drainage environment. *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 65: 3627-3632.



Edwards, K. J., M. O. Schrenk, R. Hamers and J. F. Banfield. 1998. Microbial oxidation of pyrite: Experiments using microorganisms from an extreme acidic environment. *American Mineralogist*, vol. 83, pp. 1444-1453.

Edwards K. J., Bond P. L., Gihring T. M., Banfield J. F. 2000. An archaeal iron-oxidizing extreme acidophile important in acid mine drainage. *Science*. 287: 1796-1799.

Eger P. and Lapakko K. 1988. Nickel and copper removal from mine drainage by a natural wetland. U.S. Bureau of Mines Circular 9183, pp 301-309.

Eger P. and Wagner J. 1995. Sulfate reduction for the treatment of acid mine drainage: Long term solution or short term fix? In: *Proceedings of Sudbury 95 - Mining and the Environment*. May 28 - June 1, 1995, Sudbury, Ontario, Canada. pp 515-524.

Eger P., Lapakko K. and Weir A. 1981. The environmental leaching of stockpiles containing copper-nickel sulfide minerals: A study of chemical release, chemical transport, and mitigation conducted at Erie Mining Company's Dunka Mine, Babbitt, Minnesota, 1976-1980. MN Dept. Nat. Resour., Div. of Minerals, St. Paul, MN. 62 p. plus appendices.

Ehrlich H. L. and Brierley C. L., (eds). 1990. *Microbial Mineral Recovery*. McGraw-Hill, Inc., New York, 454 p.

Ehrlich, H. L. 1972. Sulfur oxidation--bacterial, in Fairbridge, R.W., (ed.), *The encyclopedia of geochemistry and environmental sciences*: New York, Van Nostrand Reinhold Co., *Encyclopedia of Earth Sciences Series IVa*, p. 1158.

Ehrlich, H. L. 1986. Bacterial leaching of silver from a silver-containing mixed sulfide ore by a continuous process, in Lawrence, R.W., Branion, R.M.R., and Ebner, H.G., (eds.), *Fundamental and applied biohydrometallurgy*: Elsevier, *Process Metallurgy 4*, p. 77-88.

Ehrlich. H. L. 1981. Biogenesis and Biodegradation of Sulfide minerals on the Earth's Surface. *Geomicrobiology*, Marcel Dekker, Inc. New York, 281-298.

Ehrlich, H. L. 1990, *Geomicrobiology (2nd)*: New York, Marcel Dekker, Inc., 646 p.

Elberling, B. 2001. Control Strategies for acid mine drainage in Arctic regions. In: *Mining in the Arctic* (eds. Olsen H.K., Lorentzen, L & Rendal, O) A.A. Balkema Publishers, The Netherlands, 37-48.

Elberling, B., Asmund, G., Balic-Zunic, T., Rohwerder, T. & Sand, W. 2001. Reactivity of covered sulfidic waste near Maarmorilik in West Greenland. In: *Mining in the Arctic* (eds. Olsen H.K., Lorentzen, L & Rendal, O) A.A. Balkema Publishers, The Netherlands, 11-16.

Elberling, B., Asmund G., Kunzendorf, H. & Krogstad, E.J. 2001. Geochemical trends in metal-contaminated fiord sediments near a former lead-zinc mine in West Greenland. *Applied Geochemistry* (in press).

Elberling, B. & Damgaard, L. R. 2001. Micro-scale measurements of oxygen diffusion and consumption in subaqueous sulfide tailings. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(12), 1897-1905.



- Elberling, B. 2001. Environmental controls of the seasonal variations in oxygen uptake in sulfidic tailings deposited in a permafrost-affected area. *Water Resources Research* 37(1), 99-107.
- Elberling, B., Schippers, A., & Sand, W. 2000. Bacterial and chemical oxidation of pyritic mine tailings at low temperatures. *Journal of Contaminant Hydrology* 41(3-4), 225-238.
- Elberling, B. & Langdahl, B. R. 1998. Natural heavy metal release from sulphide oxidation in the High Arctic. *Canadian Geotechnical Journal* 35, 1-7.
- Elberling, B. & Nicholson, R.V. 1996. Field measurements of oxygen diffusion and sulphide oxidation in mine tailings. *Water Resources Research* 32(6), 1773-1784.
- Elberling, B., Nicholson, R. V., & Scharer, J. M. 1994. A combined kinetic and diffusion model for pyrite oxidation in tailings: a change in control with time. *Journal of Hydrology* 157, 47-60.
- Elberling, B., Nicholson, R. V., Reardon, E.J., & Tibble, P. (1994) Evaluation of sulphide oxidation rates - a laboratory study comparing oxygen fluxes and rates of oxidation product release. *Canadian Geotechnical Journal* 31, 375-383.
- Elberling, B., Nicholson, R. V., & Darren, D. V. 1993. Field evaluation of sulphide oxidation rates. *Nordic Hydrology* 24(5), 323- 338.
- Environment Australia. 1997. *Managing Sulphidic Mine Wastes and Acid Drainage* (A booklet in a series on Best Practice Environment Management in Mining) Environment Australia, Supervising Scientist Group, PO Box E305, KINGSTON ACT AUSTRALIA Fax +62 2 6217 2060 Phone +62 2 6217 2010. Sections of this booklet are available on the Net. Contents Page, Executive Summary, Introduction and Case Study 1 - Gregory Open Cut Coal Mine, BHP Australia Coal.
- Erickson, P.M., Hammack, R.W., and Kleinmann, R.L.P. 1985. Prediction of acid drainage potential in advance of mining, in *Control of acid mine drainage--Proceedings of a technology transfer seminar: U.S. Bureau of Mines Information Circular 9027*, p. 3-11.
- Erickson, P. M., Kleinmann, R. L. P., and Campion, P. S. A. 1982. Reducing oxidation of pyrite through selective reclamation practices, in *1982 Symposium on Surface Mining Hydrology, Sedimentology and Reclamation: Lexington, Ky., University of Kentucky*, p. 97-102.
- Erickson, P. M., Kleinmann, R. L. P., and Onysko, S. J. 1985. Control of acid mine drainage by application of bactericidal materials, in *Control of acid mine drainage--Proceedings of a technology transfer seminar: U.S. Bureau of Mines Information Circular 9027*, p. 25-34.
- Evangelou, V. P., 1995, *Pyrite oxidation and its control: CRC Press*, 293 p.
- Evangelou V.P. & Zhang Y. L. 1995. A review: pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 25, 2, 141-199.



F

Falck, W. E. 1995. The Geochemical Development of Mine-Waters in the Former Uranium Mine Koenigstein, Saxony. Part 2: Geochemical Modelling Results and Conclusions. In: Uranium Mining and Hydrogeology, Proceedings of the International Conference and Workshop Freiberg, Germany, Oct. 1995, Verlag Sven von Loga, Koeln 1995, S. 137-144.

Fanfani, L., Zuddas, P., Chessa, A. 1997. Heavy metals speciation analysis as a tool for studying mine tailings weathering. *Journal of Geochemical Exploration* 58, 241– 248.

Feetham, M., Ryan, R. J., Pe-Piper, G., and O'Beirne-Ryan, A. M., 1997, Lithochemical characterization of the Beaverbank unit of the Halifax Formation, Meguma Group, and acid drainage implications: *Atlantic Geology*, v. 33, no. 2, p. 133.

Ferguson, K. D. and Erickson, P. M. 1988. Pre-mine prediction of acid mine drainage. In: *Environmental Management of Solid Waste - Dredged Material and Mine Tailings*. Salomons, W. and Forstner, U. (eds.). Springer - Verlag Berlin Heidelberg, pp 24-43.

Ferris, F. G. 1995. Microbes to minerals: *Geotimes*, September 1995, p. 19-22.

Ferris, F. G., Tazaki, K., and Fyfe, W.S. 1989. Iron oxides in acid mine drainage environments and their association with bacteria: *Chemical Geology*, v. 74, p. 321-330.

Fey, D. L., Church, S. E., and Finney, C. J. 1999. Analytical results for 35 mine-waste tailings cores and six bed-sediment samples, and an estimate of the volume of contaminated material at Buckeye Meadow on upper Basin Creek, northern Jefferson County, Montana: U.S. Geological Survey Open-File Report 99-537, 59 p.

Fey, D. L., Church, S. E., and Finney, C. J. 2000. Analytical results for Bullion Mine and Crystal Mine waste samples and bed sediments from a small tributary to Jack Creek and from Uncle Sam Gulch, Boulder River watershed, Montana U.S. Geological Survey Open-File Report 00-031, 63 p.

Fey, D. L., Desborough, G. A., and Finney, C. J. 2000. Analytical results for total-digestions, EPA-1312 leach, and net acid production for twenty-three abandoned metal-mining related wastes in the Boulder River watershed, Northern Jefferson County, Montana, U.S. Geological Survey Open-File Report 00-114, 17 p.

Fey, D. ., Desborough, G. A., and Church, S. E. 2000. Comparison of two leach procedures applied to metal-mining related wastes in Colorado and Montana and a relative ranking method for mine wastes, in *Proceedings of the Fifth International Conference on Acid Rock Drainage*, May 20-23, 2000, Denver, Colorado, Society of Mining Engineering, Lakewood, Colo., p. 1477-1487.

Ficklin, W. H., and Mosier, E. L. 1999. Field methods for sampling and analysis of environmental samples for unstable and selected stable constituents, in Plumlee, G.S., and Logsdon, M.J., eds., *The environmental geochemistry of mineral deposits, Part A: processes, techniques, and health issues*, *Reviews in Economic Geology*, vol. 6A: Littleton, Colorado, Society of Economic Geologists, Inc., p. 249–264.



- Field, C. W. 1972. Sulfur--element and geochemistry, in Fairbridge, R.W., ed., The encyclopedia of geochemistry and environmental sciences: New York, Van Nostrand Reinhold Co., Encyclopedia of Earth Sciences Series IVa, p. 1142-1148.
- Filipek, L. H. and Theobald, P. K. Jr. 1981. Sequential extraction techniques applied to a porphyry copper deposit in the Basin and Range province. *Jour. Geochem. Exploration*, 14: 155-174.
- Filipek, L. H., VanWyngharden, T. J., Papp, C. S. E., and Curry, J. 1999. A multi-phased approach to predict acid production from porphyry copper-gold waste rock in an arid montane environment, in Filipek, L.H., and Plumlee, G.S., eds., The environmental geochemistry of mineral deposits, Part B: case studies and research topics, *Reviews in Economic Geology*, vol. 6B: Littleton, Colorado, Society of Economic Geologists, Inc., p. 433-445.
- Finkelman, R.B., Bragg, L.J., and Tewalt, S.J. 1990. Byproduct recovery from high-sulfur coals, in Markuszewski, R., and Wheelock, T.D., eds., *Processing and utilization of high-sulfur coals*: Amsterdam, Elsevier Science Publishers, p. 89-96.
- Fleischer, K., Jenk, U. and Mocker, D. 1995. Bildung von Schwefelwasserstoff in sauren Grubenwaessern. *In: Uranium Mining and Hydrogeology, Proceedings of the International Conference and Workshop Freiberg, Germany, Oct. 1995*, Verlag Sven von Loga, Koeln 1995, S. 149-156.
- Fletcher A. 1994. Environmental breakthrough: the Resource Recovery Project. *MERN Research Bulletin and Newsletter*, No.1, June 1994, pp 31-32.
- Foote M. 1996. The mine waste technology program and technologies to address environmental problems at inactive mine sites. *In: Managing Environmental Problems at Inactive and Abandoned Metals Mine Sites*, EPA Seminar Publication no. EPA/625/R-95/007, October 1996, pp 62-69.
- Forstner, U. and Wittmann, G., 1979, *Metal pollution in the aquatic environment*: Berlin, Springer, 486 p.
- Fowler, T. A., Crundwell, F. K. 1999. Leaching of zinc sulfide by *Thiobacillus ferrooxidans*: Bacterial oxidation of the sulfur product layer increases the rate of zinc sulfide dissolution at high concentrations of ferrous ions. *Applied and Environmental Microbiology* 65: 5285-5292.
- Fowler, T. A., Crundwell, F. K. 1998. The leaching of sphalerite by *Thiobacillus ferrooxidans*: Experiments at controlled redox potentials indicate that there is no direct mechanism of bacterial action. *Applied and Environmental Microbiology* 64: 3570-3575.
- Fowler, T. A., Holmes, P. R., Crundwell, F. K. 1999. The mechanism of bacterial leaching of pyrite by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Applied and Environmental Microbiology* 65: 2987-2993.
- Fox, D, Robinson, C., and Zentilli, M. 1997. Pyrrhotite and associated sulphides and their relationship to acid rock drainage in the Halifax Formation, Meguma Group, Nova Scotia: *Atlantic Geology*, v. 33, no. 2, p. 87.



Francis, A. J., and Dodge, C. J. 1990. Anaerobic microbial remobilization of toxic metals coprecipitated with iron oxide: *Environmental Science & Technology*, v. 24, p. 373-378.

Francis, A. J., Dodge, C. J., Rose, A. W., and Ramirez, A.J. 1989. Aerobic and anaerobic microbial dissolution of toxic metals from coal wastes--Mechanism of action: *Environmental Science & Technology*, v. 23, p. 435-441.

Frenzel, H., Hartmann, A., Kessels, W. Lengnick, M. & Zoth, G. 1996. Mikrobiell katalysierte Prozesse bei der Pyritoxidation. In: *Grundwassergueteentwicklung in Braunkohlengebieten der neuen Laender. Vortragsband des 2. GBL-Kolloquiums vom 06 - 08.03.1996*, S. 166-172.

Fritz, P., Basharmal, G.M., Drimmie, R.J., Ibsen, J., and Qureshi, R.M. 1989. Oxygen isotope exchange between sulphate and water during bacterial reduction of sulphate: *Chemical Geology*, v. 79, p. 99-105.

Fuller, C. C., and Harvey, J. W. 2000. Reactive uptake of trace metals in the hyporheic zone of a mining contaminated stream, Pinal Creek, Arizona: *Environmental Science and Technology*, v. 34, p. 1150-1155.

Fytas K and Hadjigeorgiou J. 1995. An assessment of acid rock drainage continuous monitoring technology. *Environmental Geology*, 25, pp 36-42.

G

Gaballah I, Goy D, Kilbertus G and Thauront J. 1994. Decontamination of industrial effluents for environment protection and recycling of metals. *Resources, Conservation and Recycling*, 10, pp 97-106.

Gablehouse, T. R. 1995. The process at Summitville - is CERCLA working? In: *Proceedings: Summitville Forum '95*, pp 343-345, Colorado Geological Survey Special Publication 38.

Gambrell, R. P., Khalid, R. A. and Patrick, W. H. 1980. Chemical availability of mercury, lead, and zinc in mobile bay sediment suspensions as affected by ph and oxidation-reduction conditions. *Environmental Science & Technology* 14 (4): 431-436 1980.

Gang, M. W., and Langmuir, D. 1974. Controls on heavy metals in surface and ground waters affected by coal mine drainage--Clarion River and Redbank Creek watershed, Pennsylvania: National Coal Association/Bituminous Coal Research Inc., 5th Symposium on Coal Mine Drainage Research, Louisville, Ky., p. 39-69.

Garrels, R. M. and Thompson, M. E. 1960. Oxidation of pyrite in ferric sulfate solution: *American Journal of Science*, v. 258, p. 57-67.

Garrels, R. M., and Christ, C. L. 1965. *Solutions, minerals and equilibria*: San Francisco, Freeman, Cooper & Company, 450 p.

Gast, M. and Katur, J. 1997. Auswirkungen der Strukturtypen der Bodendecke auf die Beschaffenheit des Grundwassers. In: *Grundwassergueteentwicklung in Braunkohlengebieten der neuen L{nder. Vortragsband des 3. GBL-Kolloquiums vom 19.-21.02.1997*.



Gatehouse, S., Roussel, D. W., Van Moort, J. C. 1977. Sequential soil analysis in exploration analysis. *Journal of Geochemical Exploration* 8, 483–494.

Geidel, Gwendolyn. 1979. Alkaline and acid production potentials of overburden materials--the rate of release: *Reclamation Review*, v. 2, p. 101-107.

Geidel, Gwendolyn. 1982. An evaluation of a surface application of limestone for controlling acid mine discharges from abandoned strip mines, Swellsville, Ohio: University of South Carolina, unpublished Ph.D. thesis, 93 p., appendix.

Geidel, Gwendolyn, and Caruccio, F. T. 1982. Acid drainage response to surface limestone layers, *in* 1982 Symposium on Surface Mining Hydrology, Sedimentology and Reclamation: Lexington, Ky., University of Kentucky, p.

Geidel, Gwendolyn, and Caruccio, F.T. 1984. A field evaluation of the selective placement of acidic material within the backfill of a reclaimed coal mine, *in* 1984 Symposium on Surface Mining Hydrology, Sedimentology and Reclamation: Lexington, Ky., University of Kentucky, p. 127-131.

Geller G, Klapper H and Salomons W. (eds). 1998. *Acidic Mining Lakes: Acid mine drainage, limnology and reclamation*. ISBN 3-540-63486-X. Springer-Verlag: Berlin, Germany. E-mail: orders@springer.de

Gemmell, R. P. 1981. The Reclamation of Acidic Colliery Spoil: 2. The use of lime wastes. *Journal of Applied Ecology*, 18: 879-887.

Georgopoulou Z J, Fytas K, Soto H and Evangelou B. 1996. Feasibility and cost of creating an iron-phosphate coating on pyrrhotite to prevent oxidation. *Environmental Geology*, 28(2), pp 61-69.

Gerhardt P., Murray R. G. E., Wood W. A. and Krieg N. R. 1994. *Methods for General and Molecular Bacteriology*. Washington, American Society for Microbiology.

Ghanem, S. A., and Mikkelsen, D. S. 1988. Sorption of zinc on iron hydrous oxide: *Soil Science*, v. 146, no. 1, p. 15-21.

Ghomshei, M., Holmes, A., Denholm, E., Lawrence, R.W. and Carriou, T. 1997. Acid rock drainage from the Samatosun waste dump, British Columbia. *Proc. 4th International Conference on Acid Rock Drainage*, Vancouver, B.C., May 30 - June 6, 1997.

Girts M. A. and Kleinmann R. L. P. 1986. Constructed wetlands for treatment of mine water. *American Institute of Mining Engineers Fall Meeting*. St. Louis, MO.

Glaeser, K. and Uhlmann, W. 1995. Möglichkeiten zur Quantifizierung von Versauerungsprozessen in gering mineralisierten Gewässern. In: Dresden: *Wissenschaftliche Zeitschrift der TU Dresden* 44, H. 1, S. 44 - 51.

Glover, H. G. 1983. Mine water pollution-an overview of problems and control strategies in the United Kingdom. *Water Sci. Technol.*, 15, pp. 59-70.



Glover, A.D. 1987. Coal resources of Clarion County, Pennsylvania--Part 1. Coal crop lines, mined out areas, and structure contours: Pennsylvania Geological Survey, Fourth Series, Map # 1, scale 1:2,500,000, 3 sheets.

Goldford, P. 1986. Application of recombinant DNA technology to diagnostic. *Jour. Chem. Technol. Bot.*, 36 : 389-394.

Goldhaber, M. B. 1983. Experimental study of metastable sulfur oxyanion formation during pyrite oxidation at pH 6-9 and 30° C. *American Journal of Science*, 283, pp. 193-217.

Gough, L. P., Shacklette, H. T., and Case, A. A. 1979 Element concentrations toxic to plants, animals, and man: U.S. Geological Survey Bulletin 1466, 80 p.

Greenberg A. E., Clesceri L. S., Eaton A. D., and Franson M. A. H., (eds.). 1992. Iron and sulfur bacteria. In: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (18th):* Washington, D.C., American Public Health Association, Section 9240.

Grishin, S.I. and O.H. Tuovinen. 1989. Fast Kinetics of Fe²⁺ oxidation in packed-bed reactors. *Appl. Environ. Microbiol.* 54 : 3092-3100.

Grishin, S. I., Bigham, J. M., and Tuovinen, O. H. 1988. Characterization of jarosite formed upon bacterial oxidation of ferrous sulfate in a packed-bed reactor: *Applied and Environmental Microbiology*, v. 54, p. 3101-3106.

Growitz, D. J., Reed, L. A., and Beard, M. M. 1985. Reconnaissance of mine drainage in the coal fields of eastern Pennsylvanian: U.S. Geological Survey Water Resources Investigations Report 83-4274, 54 p.

Grube, W. E., R. M. Smith, R. N. Singh and A. A. Sobek. 1973. Characterization of Coal Overburden Materials and Minesoils in Advance of Surface Mining. In: *Research and Applied Technology Symposium on Mined-Land Reclamation.* NCA/BCR. Pittsburgh, PA. pp. 134-151.

Guard, F. 1997. Humidity cell testing - an experimental and theoretical approach. University of Utah, Department of Chemical and Fuels Engineering, unpublished Master of Science Thesis, June 1997. 105 p.

Guo W. and Cravotta C. A. 1996. Oxygen transport and pyrite oxidation in unsaturated coal-mine spoil. In: *Proceedings 13th Annual Meeting American Society for Surface Mining and Reclamation:* Princeton, W.V., American Society for Surface Mining and Reclamation, pp 3-14.
Guo W., Parizek R. R., and Rose A. W. 1994. The role of thermal convection in resupplying O₂ to strip coal-mine spoil. *Soil Science*, v. 158, pp 47-55.

H

Haefner, R. J., and Rowe, G. L. 1997 Water quality at an abandoned Ohio coal mine reclaimed with dry flue-gas desulfurization byproducts: U.S. Geological Survey Fact Sheet FS-051-97, 4 p.



Haering, K. C., Daniels, W. L., and Roberts, J. A., 1993, Changes in mine soil properties resulting from overburden weathering: *Journal of Environmental Quality*, v. 22, p. 194-200.

Hageman, P. L. and P. H. Briggs. 2000. A Simple Field Leach Test for Rapid Screening and Qualitative Characterization of Mine Waste Dump Material on Abandoned Mine Lands. Proceedings from the Fifth International Conference on Acid Rock Drainage, Denver, Colorado, May 21-24, 2000. Society for Mining Metallurgy and Exploration, Inc., V.II, pp. 1463-1475.

Halfmeier, H., W. Schäfer-Treffenfeldt and M. Reuss. 1993. Potential of *Thiobacillus ferrooxidans* for waste gas purification. Part. 1 Kinetics of continuous ferrous iron oxidation. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 40: 416-420.

Hall, G. E. M., Bonham-Carter, G. F. (Eds.) 1998. Special Issue: Selective Extractions. *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 61.

Hall, G. E. M., Vaive, J. E., Beer, R., Hoashi, M. 1996. Selective leaches revisited, with emphasis on the amorphous Fe oxyhydroxide phase extraction. *Journal of Geochemical Exploration* 56, 59– 78.

Hammack, R.W., and Watzlaf, G.R. 1990. The effect of oxygen on pyrite oxidation, in Proceedings of the 1990 Mining and Reclamation Conference and Exhibition: Morgantown, West Virginia University, v. 1, p. 257-264.

Hammack R. W., Dvorak D. H., Borek S. L., Edenborn H. M. and Haffner W. M. 1995. Potential applications of biogenic H₂S in the treatment of metal-containing process waters and mine effluents. In: *New Remediation Technology in the Changing Environmental Arena* (eds Scheiner B J, Chatwin T D, El-Shall H, Kawatra S K and Torma A E), pp 211-216, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Littleton, Colorado.

Hammarstrom, J. M. and Seal, R. R. (eds.) 2001. Environmental geochemistry and mining history of massive sulfide deposits in the Vermont Copper Belt: Society of Economic Geologists Guidebook Series Vol. 35, Part II: Littleton, Colorado, Society of Economic Geologists, Inc., p. 111-203.

Hammarstrom, J. M., and Smith, K. S. 2002. Geochemical and mineralogic characterization of solids and their effects on waters in metal-mining environments: U.S. Geological Survey Open-File Report 02-195, p. 8-54. (Disponible en <http://pubs.usgs.gov/of/2002/of02-195/>)

Hanton-Fong, C. J., D. W. Blowes and R. A. Stuparyk. 1997. Evaluation of low-sulfur tailings in the prevention of acid mine drainage. In: Proceedings of the Fourth International Conference on Acid Rock Drainage, May 31 - June 6, 1997, Vancouver, British Columbia, 835-846.

Harries J. R. and Ritchie A. I. M. 1987. The effect of rehabilitation on the rate of oxidation of pyrite in a mine waste rock dump. *Environmental Geochemistry and Health*, 9(2), pp 27-36.

Harries John. 1997. Acid Mine Drainage in Australia: Its Extent and Potential Future Liability (Supervising Scientist Report 125) Environment Australia, Supervising Scientist Group, PO Box E305, KINGSTON ACT AUSTRALIA Fax +62 2 6217 2060 Phone +62 2 6217 2010.



Harrison, A. P. Jr. 1984. The acidophilic *Thiobacilli* and other acidophilic bacteria that share their habitat. *Ann. Rev. Microbiol.*, 38: 265-292.

Harrison R. M., Laxen D. P. H., and Wilson S. J. 1981. Chemical association of lead, cadmium, copper and zinc in street dust and roadside soil.. *Environ Sci Technol* 15:1378-83

Harvey, K. C., and Dollhopf, D. J. 1986. Acid production from organic sulfur, *In: Acid minesoil reclamation advancements in the northern plains: Montana State University, Reclamation Research Publication* 86-01, p. 54-60.

Harvey, P. I. and Crundwell, F. K. 1997. Growth of *Thiobacillus ferrooxidans*: A novel experimental design for batch growth and bacterial leaching studies. *Applied and Environmental Microbiology* 63: 2586-2592.

Hawkins, J. W. 1984. Iron disulfide characteristics of the Waynesburg, Redstone, and Pittsburgh coals in West Virginia and Pennsylvania: Morgantown, West Virginia University, M.S. thesis, 195 p.

Healey P. M. and Robertson A. M. 1989. A case history of an acid generation abatement program for an abandoned copper mine. Canadian Land Reclamation Association and the American Society of Surface Mining and Reclamation, Calgary. (e-mail arobertson@infomine.com for a copy of the paper)

Hedin R. S., Narin R. W. and Kleinmann R. L. P. 1994. Passive Treatment of Coal Mine Drainage, US Bureau of Mines Information Circular IC 9389, United States Department of the Interior, 35 pp.

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

Hedin, R. S., and Nairn, R.W. 1992. Designing and sizing passive mine drainage treatment systems, in *Proceedings 13th Annual Meeting West Virginia Surface Mine Drainage Task Force: Morgantown, W.Va., West Virginia University*, 10 p.

Heikkinen, P. M. and M. L. Räsänen. 2003. Mineralogical and geochemical evidence of nickel mobility and retention in the Hitura sulphide mine tailings. *Minerals Engineering Conferences, Applied Mineralogy 03: Extended Abstracts.* (<http://www.min-eng.com/protected/apo3ex/heikkinen.pdf>)

Helsel, D. R. 1983. Mine drainage and rock type influences on eastern Ohio stream water quality: *Water Resources Bulletin*, v. 19, no. 6, p. 881-887.

Hem, J. D. 1977. Reactions of metal ions at surfaces of hydrous iron oxide: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 41, p. 527-538.

Henke, J. R. 1985. Hydrogeologic characterization of a surface mining-impacted watershed with implications for acid mine drainage abatement, Clarion County, Pennsylvania: University Park, Pennsylvania State University, M.S. thesis, 171 p.



Herbert R B. 1995. Precipitation of Fe oxyhydroxides and jarosite from acidic groundwater. GFF, 117, pp 81-85.

Herring, J. R., Marsh, S. P., and McLemore, V. T. 1998. Major and trace element concentrations and correlations in mine dump samples from mining districts in Sierra, Socorro, and Otero counties, south-central New Mexico--Mockingbird Gap, Lava Gap, Salinas Peak, Goodfortune Creek, Bearden Canyon, and Sulfur Canyon mining districts of the northern San Andres Mountains, Sierra and Socorro County; Lake Valley mining district of Sierra County; and Tularosa and Orogrande mining districts of Otero County: U.S. Geological Survey Open-File Report 98-486, 21 p.

Hiskey J. B. 1994. *In-situ* leaching recovery of copper: what's next? In: Hydrometallurgy '94, pp 43-66, Chapman & Hall.

Hoffman, S. J. and Fletcher, W. K., 1979. Selective sequential extraction of Cu, Zn, Fe, Mn and Mo from soils and sediments, in *Geochemical Exploration 1978* (Eds J.R. Watterson and P.K. Theobald), pp. 289-299, Assoc. Explor. Geochemists, Rexdale, Ontario.

Hoffman S. A. and Wetzel K. L. 1995. Distribution of water-quality indicators of acid mine drainage in streams of the Interior Coal Province, Eastern Coal Region of the United States. USGS Water-Resources Investigations Report 95-4023, 21 pp.

Holmes, P. R., Crundwell, F. K. 2000. The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: An electrochemical study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64: 263-274.
Holmes, P.R., Fowler, T. A., Crundwell, F. K. 1999. The mechanism of the bacterial leaching of pyrite: an electrochemical study. *Journal of the Electrochemical Society* 146: 2906-2912.

Holmgren, G.G. 1967. A rapid citrate-dithionite extractable iron procedure. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 31, 210-211.

Holmström, H, J. Ljungbert, K. Ekström and B. Öhlander. 1999. Secondary copper enrichment in the tailings at the Laver mine, northern Sweden. *Environmental Geology*, 38: 327-342.

Hornberger, R.J., Parizek, R.R., and Williams, E. G. 1981. Delineation of acid mine drainage potential of coal-bearing strata of the Pottsville and Allegheny Groups in western Pennsylvania: University Park, Pennsylvania State University Research Project Technical Completion Report OWRT Project B-097-PA, 359 p.

Hossner, L. R., and F. M. Hons. 1992. Reclamation of Mine Tailings. *In: Rattan Lal and B.A.Stewart (eds.). Soil Restoration. Advances in Soil Science, Vol. 17.* Springer Verlag. New York. pp. 311-350.

Hounslow, A., Fitzpatrick, J., Cerrillo, L., and Freeland, M. 1978. Overburden mineralogy as related to ground-water chemical changes in coal strip mining: U.S. Environmental Protection Agency, EPA-600/7-78-156, 298 p.

Hudson-Edwards K. A., Schell, C. and Macklin, M. G. 1999. Mineralogy and geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto areas, southwest Spain. *Applied Geochemistry* 14, pp. 1015-1030. (email k.hudson-edwards@geology.bbk.ac.uk for a copy of the paper).



I

IGME. 2003. Investigación Geoambiental en áreas alteradas por actividades mineras. Reconocimiento y evaluación de la potencialidad de terrenos alterados por minería a cielo abierto. Servicio de Documentación del IGME, Ministerio de Ciencia y Tecnología. Madrid. Inédito.

Ingledeu, W. J. 1982. *Thiobacillus ferrooxidans*--The bioenergetics of an acidophilic chemolithotroph: *Biochimica et Biophysica Acta*, v. 683, p. 89-117.

Ingledeu, W.J. 1986. Ferrous iron oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans*. In: Ehrlich, H.L, and Holmes, D.S., eds., *Biotechnology for the mining, metal-refining, and fossil fuel processing industries*: John Wiley & Sons, Inc., p. 23-33.

Interstate Mining Compact Commission (IMCC). 1992. Inactive and abandoned non-coal mines: A scoping study. Prepared for IMCC of Herndon, VA, by Resource Management Associates, Clancy, MT. Cooperative Agreement X-817900-01-0, July 1992.

Ivarson, K. C., Ross, G. J., and Miles, N. M. 1982. Microbiological transformations of iron and sulfur and their applications to acid sulfate soils and tidal marshes, In Kittrick, J.A., Fanning, D.S., and Hossner, L.R., eds., *Acid sulfate weathering: Soil Science Society of America Special Publication 10*, p.57-75.

J

Jackson, M.L. 1958. *Soil Chemical Analysis*. Prentice Hall. Englewoods Cliffs, New Jersey.

Jambor, J. L. 1994. Mineralogy of sulfide-rich tailings and their oxidation products, in *Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-wastes*, Mineralogical Association of Canada Short Course Vol. 22, p. 59-102.

Jambor, J. L., and Blowes, D.W. 1998. Theory and application of mineralogy in environmental studies of sulfide-bearing mine wastes, in Cabri, L.J., and Vaughan, D.J., eds., *Modern approaches to ore and environmental mineralogy*, MAC Short Course Vol. 27: Mineralogical Association of Canada, p. 367-402.

Jambor, J. L., Groat, L. A., Shaw, S. C., Blowes, D. W., Hanton-Fong, C. J. 1999. "Mineralogical Reactions in Lysimeters Containing Tailings with Different Sulfide Contents"

Jambor, J. L., Nordstrom, D. K., and Alpers, C. N.. 2000. Metal-sulfate salts from sulfide mineral oxidation, In: Alpers, C.N., Jambor, J.L., and Nordstrom, D.K. (eds.) *Sulfate minerals: crystallography, geochemistry, and environmental significance*, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 40: Washington, D.C., Mineralogical Society of America and The Geochemical Society, p. 305-350.

Jambor, J. L., Dutrizac, J. E., and Chen, T. T. 2000. Contribution of specific minerals to the neutralization potential in static tests, in *Proceedings of the Fifth International Conference on Acid Rock Drainage*, May 20-23, 2000, Denver, Colorado, Society of Mining Engineering, Lakewood, Colo., p. 551-565.



Jambor, J. L., Blowes, D. W., and Ptacek, C. J. 2000. Mineralogy of mine wastes and strategies for remediation, in Vaughan, D.J., and Wogelius, R.A., eds., Environmental Mineralogy, EMU Notes in Mineralogy Vol. 2: European Mineralogical Union, p. 255-290.

Jamieson, H.E. and Shaw, S. C. 1995. Mineral Sinks for Hazardous Metals from Mine Waste. In Geological Association of Canada/Mineralogical Association of Canada Joint Annual Meeting Program with Abstracts, Victoria, BC, pp. 49.

Jamieson, H. E., Shaw, S. C. and Clark, A. H. 1995. Mineralogical Factors Controlling Metal Release From Tailings at Geco, Manitouwadge, Ontario. In: Sudbury '95, Mining and the Environment CANMET, vol 1, pp. 405-413.

Jennings S. R. and Dollhopf D. J. 1995. Geochemical characterization of sulfide mineral weathering for remediation of acid producing mine wastes. In: Montana State University Reclamation Research Publication No. 9502, Bozeman, MT, March 1995.

Johnson, C. A. 1986. The regulation of trace element concentrations in river and estuarine waters contaminated with acid mine drainage--the adsorption of Cu and Zn on amorphous Fe oxyhydroxides: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 50, no. 9, p. 2433-2438.

Johnson D B. 1995a. Acidophilic microbial communities: candidates for bioremediation of acidic mine effluents. International Biodeterioration & Biodegradation, 35, pp 41-58.

Johnson, D. B. 1995b. Selective solid media for isolating and enumerating acidophilic bacteria. J. Microbiol. Methods 23:205-218.

Johnson, D. B. and Mc Ginness. 1991. Ferric iron reduction by acidophilic heterotrophic bacteria. Appl. Environ. Microbiol., 57 : 207-211.

Johnson, D .B., S. Rolfe, K. B. Hallberg and E. Iversen. 2001. Isolation and phylogenetic characterization of acidophilic microorganisms indigenous to acidic drainage waters at an abandoned Norwegian copper mine. Environmental Microbiology 3(10): 630-637.

Jonsen, A. B. and C. Webb. 1995 Ferrous sulphate oxidation using *Thiobacillus ferrooxidans* a review. Process Biochemistry, 30: 225-236.

Jönson, J. 2003. Phase transformations and surface chemistry of secondary iron minerals formed from acid mine drainage. Department of Chemistry, Inorganic Chemistry, Umeå University, Sweden, 71 p.

Jung, M. C., J. S. Ahu and H. T. Chon. 2001. Environmental Contamination and Sequential Extraction of Trace Elements from Mine Wastes Around Various Metalliferous Mines in Korea. Geosistem Engineering, 4(2): 50-60.

Jurjovec, J., Blowes, D.W. and C.J. Ptacek, 1995. Acid-neutralization and effect of jarosite co-disposal with mine tailings. Sudbury '95, Mining and the Environment, 29-38, CANMET, Ottawa, Canada.

K



Kalra YP, Maynard DG, & Radford FG. 1989. Microwave digestion of tree foliage for multielement analysis. *Can J For Res*, 19:981-985.

Karamanev, D. G., and Nikolov, L. N., 1988, Influence of some physicochemical parameters on bacterial activity of biofilm--Ferrous iron oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans*: *Biotechnology and Bioengineering*, v. 31, p. 295-299.

Karathanasis, A. D., Evangelou, V. P., and Thompson, Y. L. 1988. Aluminum and iron equilibria in soil solutions and surface waters of acid mine watersheds: *Journal of Environmental Quality*, v. 17, p. 534-543.

Karathanasis, A. D., Evangelou, V. P., and Thompson, Y. L. 1988. Predicting potential aluminum contamination of surface and ground waters from acid sulfate enriched drainages emanating from low neutralization capacity watersheds: Lexington, University of Kentucky, Water Resources Research Institute Research Report No. 170, 78 p.

Karathanasis, A. D., Thompson, Y. L., and Evangelou, V. P. 1990. Temporal solubility trends of aluminum and iron leached from coal spoils and contaminated soil materials: *Journal of Environmental Quality*, v. 19, p. 389-395.

Kebbekus, B. B. and S. Mitra. 1998. *Environmental chemical analysis*. Blackie Academic & Professional. 330 p.

Kelly, D. P. 1988. Evolution of the understanding of the microbiology and biochemistry of the mineral leaching habitat. In: Norris, P.R., and Kelly, D.P., eds., *Biohydrometallurgy--Proceedings of the international symposium Warwick 1987*: Kew Surry, Great Britain, Antony Rowe Ltd., Science and Technology Letters, pp 3-14.

Kelly, D. P. and A. P. Wood. 2000. Reclassification of some species of *Thiobacillus* to the newly designated genera *Acidithiobacillus* gen. Nov., *Halothiobacillus* gen. Nov and *Thermithiobacillus* gen. Nov. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* 50: 511-516.

Kelly, M. 1988. *Mining and the Freshwater Environment*. Elsevier, London.

Kepler, D. A. and McCleary, E. C. 1994. Successive alkalinity producing systems for the treatment of acidic mine drainage. In: *International Land Reclamation and Mine Drainage Conference*, Pittsburgh Pa, US Bureau of Mines SP06A-94, pp 196-204.

Kheboian, C and C. F. Bauer. 1987. Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments. *Anal.Chem.* 59: 1417-1423.

Kimball, B. A., Callender, E., and Axtmann, E. V., 1995, Effects of colloids on metal transport in a river receiving acid mine drainage, upper Arkansas River, Colorado, U.S.A.: *Applied Geochemistry*, v. 10, p. 285-306.

Kimball, B. A., Broshears, R. E., Bencala, K. E., and McKnight, D. M. 1994. Coupling of hydrologic transport and chemical reactions in a stream affected by acid mine drainage: *Environmental Science and Technology*, v.28, p.2065-2073.



- Kimball, B. A., Runkel, R. L., Walton-Day, K., and Bencala, K. E. 2002. Assessment of metal loads in watersheds affected by acid mine drainage by using tracer injection and synoptic sampling—Cement Creek, Colorado, USA: *Applied Geochemistry*, v. 17, p. 1183-1207.
- Kirby, C. S., Thomas, H. M. Southam, G. and Donald, R. 1999. Relative contributions of abiotic and biological factors in Fe (II) oxidation in mine drainage. *Applied Geochemistry* 14, 511-530.
- Kirchner, C. H., Eagle G. A., Henning H. F. K O. 1988. Investigation of a method for routine use of general-purpose Teflon bombs for the digestion of samples for trace metal analysis, 32:9-21
- Kittrick, J. A., Fanning, D. S., and Hossner, L. R. (Eds.), 1982. Acid Sulfate Weathering. Soil Science Society of America Spec. Pub., 10, Madison, Wisconsin, 235 pp.
- Klaassen, R. and Jansen A. E. 1996. Selective removal of heavy metals with emulsion pertraction. In: Minerals, Metals and the Environment II, pp 207-216, The Institution of Mining and Metallurgy, London.
- Kleinmann, R. L. P. 1989. Acid mine drainage in the United States—Controlling the impact on streams and rivers. In: 4th World Congress on The Conservation of the Built and Natural Environments. Univ. Toronto. pp. 1-10.
- Kleinmann R. L. P. 1989. Acid mine drainage: U.S. Bureau of Mines, research and developments, control methods for both coal and metal mines. *Eng. Mining J.* 190:161-n.
- Kleinmann R. L. P. 1990. At-source control of acid mine drainage. In: Proc. Acid Mine Water in Pyritic Environments, Lisboa, Portugal, September 16-19, pp 85-96.
- Kleinmann, R. L. P. 1985. Treatment of acid mine water by wetlands, In: Control of acid mine drainage, Proceedings of a technology transfer seminar: U.S. Bureau of Mines Information Circular 9027, p. 41-47.
- Kleinmann, R. L. P., and Crerar, D. A. 1979. *Thiobacillus ferrooxidans* and the formation of acidity in simulated coal mine environments: *Geomicrobiology Journal*, v. 1, no. 4, p. 373-388.
- Kleinmann, R. L. P., Crerar, D. A., and Pacelli, R. R. 1981. Biogeochemistry of acid mine drainage and a method to control acid formation: *Mining Engineering*, v. 33, p. 300-305.
- Knabe, W. 1964. A Visiting Scientist's Observations and Recommendations Concerning Strip-Mine Reclamation in Ohio. *Ohio Journal of Science*, 64:132-157.
- Knabe, W. 1973. Development and Application of the Domsdorf Ameliorative Treatment on toxic Spoil Banks of lignite Opencast Mines in Germany. In: R. J. Jutnik and G. Davis (eds.). *Ecology and Reclamation of Devastated Land*. Vol 2. Gordon and Breach Scientific Publishers. New York. pp. 273-294.
- Kooner, Z. S. 1993. Comparative study of adsorption behavior of copper, lead, and zinc onto goethite in aqueous systems: *Environmental Geology*, v. 21, p. 342-250.
- Krauskopf, K. B. 1979. Introduction to geochemistry: New York, McGraw-Hill, 617 p.



Krishnamurti, G. R. S., Huang, P. M., Van Rees, K. C. J., Kozak, L. M. and Rostad, H. P. W. 1994. Microwave digestion technique for the determination of total cadmium in soils. *Commun Soil Sci. Plant Anal.*, 25: 615-625.

Kulpa, C. F., and Baker, C. J. 1991. Involvement of sulfur-oxidizing bacteria in concrete deterioration, *In: Whiting, David, (ed.), Paul Klieger Symposium on Performance of Concrete: American Concrete Institute, SP-122-17, p. 313-322.*

Kwong, Y. T. J. 1993. Prediction and prevention of acid rock drainage from a geological and mineralogical perspective: Mine Environment Neutral Drainage (MEND) Project 1.32.1, CANMET, Ottawa, 47 p.

Kyhn, C. & Elberling, B. 2001. Frozen cover strategies for preventing acid mine drainage from sulfidic tailings deposited on land in Arctic Canada. *Cold regions Sci. Technol* 32(2-3), 133-142.

L

Langmuir, D. 1969. Geochemistry of iron in a Coastal-Plain ground water of the Camden, New Jersey, area: U.S. Geological Survey Professional Paper 650-C, p. C224-235.

Langmuir, D., and Whittemore, D. O. 1971. Variations in the stability of precipitated ferric oxyhydroxides, in *Non-equilibrium Systems in Natural Water Chemistry: American Chemical Society Advances in Chemistry Series No. 106, p. 209-234.*

Lapakko K. A. 1988. Prediction of acid mine drainage from Duluth Complex mining wastes in northeastern Minnesota. *In: Proceedings of 1988 Mine Drainage and Surface Mine Reclamation Conference, v. 1, BuMines IC 9183, pp 180-190.*

Lapakko K. A. 1994. Evaluation of neutralization potential determinations for metal mine waste and a proposed alternative. *In: Proceedings of the International Land Reclamation and Mining Drainage Conference and the Third International Conference on the Abatement of Acid Mine Drainage, Pittsburgh, Pennsylvania, April 1994, pp 129-137.*

Lapakko, K. A., and Lawrence, R. W. 1993. Modification of the net acid production (NAP) test, in *Proceedings of the Seventeenth Annual British Columbia Mine Reclamation Symposium, Port Hardy, British Columbia, May 4-7, 1993, p. 145-159.*

Lasaga, A. C., 1981, The sulfur cycle: University Park, Pennsylvania State University Earth and Mineral Sciences, v. 51, no. 1, p. 1-11.

Lasaga, A. C. 1984 Chemical kinetics of water-rock interactions: *Journal of Geophysical Research*, v. 89, no. B6, p. 4009-4025.

Lasaga, A.C., and Kirkpatrick, R.J. (eds.). 1981. Kinetics of geochemical processes: *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy*, v. 8, 398 p.

Lau, C. M., Shumate, K. S., and Smith, E. E. 1970. The role of bacteria in pyrite oxidation kinetics: *Third symposium on coal mine drainage research, Pittsburgh, Pa., May 19-20, 1970, p. 114-121.*



Lawrence R. W. 1990. Prediction of the behaviour of mining and processing wastes in the environment. In: Proceedings of the Western Regional Symposium on Mining and Mineral Processing Wastes, Berkeley, CA, May 30-June 1, 1990.

Lawrence, R..W. 1990. Acid Rock Drainage Prediction Manual. A manual of chemical evaluation procedures for the prediction of acid generation from mine waste. Report for Energy Mines and Resources Canada under CANMET Contract No. 23440-9-9149/01-SQ., MEND Project No. 1.16.2, 1990.

Lawrence, R..W. 1990. Laboratory procedures for the prediction of long term weathering characteristics of mining wastes. Proc. Symposium on Acid Mine Drainage; Annual Meeting Geological Assoc. Canada and Mineralogical Assoc. Canada, Vancouver, B.C., May 16-18, 1990.

Lawrence, R..W. 1990. Predicting the impact of the disposal of mining and processing wastes. Proc. 4th Western Regional Conference on Precious Metals and the Environment, Lead, S.Dakota, Sept 19-22, 1-12, 1990.

Lawrence, R. W. 1991. Interpretation of laboratory data for the prediction of long term weathering behaviour of mining wastes, Environmental Management for the 1990's. Presented at Society of Mining Engineers, AIME Annual Meeting, Denver, CO, February 25-28, 1991.

Lawrence, R. W. 1993. The challenge of environmental education in today's minerals industry. Presented to Vancouver Branch of CIM, March 26, 1993.

Lawrence, R. W. 1993-94. Acid Rock Drainage - The Challenge. Invited as Distinguished Lecturer of the Canadian Institute of Mining and Metallurgy to give paper at CIM Branches in Val D'Or, Campbell River, Quebec City, Chicoutimi, Calgary and Whitehorse, 1993-94.

Lawrence, R. W. 1994. Acid rock drainage - fundamentals and prediction. Presented at a special session of the Canadian Mineral Processors Annual Conference, Ottawa, January 18-20, 1994.

Lawrence, R. W. 1994. Database for ARD Research and Monitoring On Waste Rock Dumps. Report to MEND on DSS Contract No. 23440-3-9011/01-SQ, MEND Project No. 1.41.2, April, 1994

Lawrence, R. W. 1994. DBARD, The Database for Acid Rock Drainage, MEND Project No. 1.12.1a and BC AMD Task Force Project No. 1.20, January, 1994.

Lawrence, R. W. 1995. A review of acid rock drainage prediction. Invited presentation at Mine Reclamation Workshop, Annual Meeting of Canadian Mineral Analysts, Kelowna, B.C., September 11-13 (1995).

Lawrence, R. W. 1995. Acid rock drainage research at the University of British Columbia. 3rd B.C. ARD Symposium, Vancouver, November, 1995.

Lawrence, R. W. 1996. Developments in the measurement of neutralization potential of mine wastes. Presented at 4th B.C. ARD Symposium, Vancouver, November, 1996.



Lawrence, R. W. 1996. The management of acid rock drainage in the mining industry. Invited paper at VIII Encuentro Sobre Procesamiento de Minerales, Instituto de Metalurgia de la Universidad Autonoma de San Luis Potosi, Mexico, 6-9 August, 1996.

Lawrence, R. W. 1998. Biotechnology in the mining industry. Presented at 7th Conference on Biotechnology and Bioprocessing, Mazatlan, Mexico, September, 1997. In: Advances in Biotechnology and Bioprocess Engineering, O.T. Ramirez (ed), Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1998.

Lawrence, R. W. and Harries, L. M. 1993. Acid rock drainage databases at the University of British Columbia. Presented at 2nd Annual British Columbia Acid Mine Drainage Task Force Symposium, Vancouver, November 16-17, 1993.

Lawrence, R. W. and Harries, L. M. 1995. DBARD for Paradox: Developments in DBARD - the Database for Acid Rock Drainage. MEND Report Project 1.12.1b, March 31, 1995.

Lawrence, R. W. and Poulin, R. 1995. Evaluation of the Potential for Biotechnology in the Canadian Mining Industry. Report to Industry Science and Technology, Contract No. HQ667HMB-4-0707 and to Natural Resources Canada, Contract No. 23440 -4-1163/01-SQ., May, 1995.

Lawrence, R. W. and Poulin, R. 1995. The demand for biotechnology in mining in the 21st century. In: Biohydrometallurgical Processing, Volume 1, eds. T. Vargas, C.A. Jerez, J.V. Wieretz and H. Toledo, Proc. of International Biohydrometallurgy Symposium, Vina del Mar, Chile, Nov 19-22, 1995, 185-195.

Lawrence, R. W. and Sherlock, E. J. 1995. Databases for acid rock drainage prediction and monitoring. Proc. 3rd Canadian Conf. Computer Applications in the Mineral Industry, Montreal, October 22-25, 825-833, 1995.

Lawrence, R.W. and Poulin, R. 1996. Control of mining effluents using biotechnology. In: Environmental Issues and Waste Management in Energy and Mineral Production. Ed. R. Ciccu. Proc. 4th International Symposium on Environmental Issues and Waste Management in Energy and Mineral Production, Cagliari, Italy, October 7-11, 1996, 461-468.

Lawrence, R. W. and Wang, Y. 1996. Critical Evaluation of Static Test Procedures for Acid Rock Drainage Prediction. Report to Environment Canada and Hudson Bay Mining and Smelting, MEND Project 1.16.3, July 31, 1996.

Lawrence R W and Wang Y. 1996. Determination of neutralization potential for acid rock drainage prediction. MEND Report 1.16.3, Ottawa, ON, 149 pp.

Lawrence, R. W., and Wang, Y., 1997, Determination of neutralization potential in the prediction of acid rock drainage, in Proceedings of the Fourth International Conference on Acid Rock Drainage, 1997, Vancouver, British Columbia, p. 449-464.

Lawrence R W. and Wang, Y. 1997. Determination of neutralization potential in the prediction of acid rock drainage. Proc. 4th International Conference on Acid Rock Drainage, Vancouver, BC, pp 449-464.



Lawrence, R. W. and Scheske, M. 1997. A method to calculate the neutralization potential of mining wastes. *Environmental Geology*, 32 (2), 100-106.

Lawrence, R. W. and Poulin, R. 1998. Economic potential of bioprocessing in mining. Invited paper for special session at 30th Annual Mineral Processors Operators Conference, Ottawa, Ontario, January 20-22.

Lawrence, R.W., Caughlin, B. and Bruynesteyn, A. 1982. Natural leaching characteristics of uranium waste materials. Report to Science Council of British Columbia, Burnaby, B.C.

Lawrence R W, Vizsolys A, and Vos R J. 1984. Continuous bioleaching of copper concentrates. Paper presented at A.E.Ch.E. National Meeting, Atlanta, Ga., March 11-15, 1984.

Lawrence R W, Vizsolys A, and Vos R J. 1985. The silver catalyzed bioleach process for copper concentrate. In: *Microbiological Effects on Metallurgical Processes*. Edited by L.A. Haas and J.A. Clum. New York, AIME, 1985.

Lawrence, R. W., Branion, R. M. R., and Ebner, H.G., eds., 1986, *Fundamental and applied biohydrometallurgy--Proceedings of the Sixth International Symposium on Biohydrometallurgy*, Vancouver, B.C., Canada, August 21-24, 1985: New York, Elsevier, 501 p.

Lawrence R. W., Poling G. P., and Marchant P. B. 1989. Investigation of predictive techniques for acid mine drainage. Report on DSS Contract No. 23440-7-9178/01-SQ, Energy Mines and Resources, Canada, Mine Environment Neutral Drainage Program, MEND Report 1.16.1 (a).

Lawrence, R. W., Marchant, P. B. and Poling, G. W. 1989. Investigation of prediction techniques for acid mine drainage. CANMET Contract No. 23440-7-9178/01-SQ, Energy Mines and Resources Canada, MEND Project No. 1.16.1, 1989.

Lawrence, R. W., Poling, G. W. and Ritcey, G. M. 1989. Strategies for the prediction of acid mine drainage. Proc. 13th Annual Mine Reclamation Symposium, June 7-9, Vernon, B.C., 52-67, 1989.

Lawrence, R. W., Poling, G. W., Ritcey, G. M. and Marchant, P. B. 1989. Assessment of prediction methods for the determination of acid mine drainage potential in mine tailings and waste rock, *Tailings and Effluent Management*, Eds. M.E. Chalkley et al., Proc. Intl. Symp. Symposium, 28th Conference of Metallurgists, CIM, Halifax, August 20-24, 317-31 (1989).

Lawrence, R. W., Sherlock, E. J., Wang, Y. 1994. Critical review of acid rock drainage prediction procedures. Presented at the Geological Society of America Annual Meeting, Seattle, October 22-27, 1994.

Lawrence, R. W., Poulin, R. Bechard, G. and Kalin, M. 1996. The potential of biotechnology in the mining and minerals industries. *3rd Intl. Conference on Minerals Bioprocessing and Biorecovery/Bioremediation*, Engineering Foundation, Big Sky, Montana, 25-30 August, 1996.

Lazaroff, N., W. Sigal and A. Wasserman. 1982. Iron Oxidation and Precipitation of Ferric hydroxysulfates by Resting *Thiobacillus ferrooxidans* cells *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 43, No. 4, pp. 924-938.



Leathen W W, Braley S A, and McIntyre L D. 1953. The role of bacteria in the formation of acid from certain sulfuric constituents associated with bituminous coal, II. Ferrous-iron oxidizing bacteria. *Applied Microbiology*, v. 1, pp 65-68.

Leathen, W. W., Kinsel, N. A., and Braley, S. A., 1956, *Ferrobacillus ferrooxidans*--A chemosynthetic, autotrophic bacterium: *Journal of Bacteriology*, v. 72, p. 700-704.

Ledin, M. and K. Pedersen. 1996. The environmental impact of mine waste. Role of microorganisms and their significance in treatment of mine wastes. *Earth Sciences Reviews*, 41: 67-198.

Leduc, L. G. Ferroni, D. G. 1994. The chemolithotrophic bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*. *FEMS Microbiol. Rev.* 14, 103-120

Leduc, D., L. G. Leduc and G. D. Ferroni. 2002. Quantification of bacterial populations indigenous to acidic drainage streams. *Water, Air, and Soil Pollution* 135: 1-21.

Leinz, R. W., S. J. Sutley, G. A. Desborough and P. H. Briggs. 2000. An investigation of the partitioning of metals in mine wastes using sequential extractions . In : *Proceeding of fifth International Conference on Acid Rock Drainage, ICARD 2000, 21-24 Mai 2000, Denver, Colorado, USA*, pp. 1489-1499.

Lichtner, P. C., C. I. Steefel, and E. H. Oelkers (eds). 1994. *Reactive transport in Porous Media. Reviews in Mineralogy* 34. Mineral. Soc. Am.

Li, M. G. 2000. Acid rock drainage prediction for low-sulphide, low neutralization potential mine wastes, in *Proceedings of the Fifth International Conference on Acid Rock Drainage, May 20-23, 2000, Denver, Colorado, Society of Mining Engineering, Lakewood, Colo.*, p. 567-579

Liang, Liyuan, McCarthy, J.F., Jolley, L.W., McNabb, J.A., and Mehlhorn, T.L. 1993, Iron dynamics--Transformation of Fe(II)/Fe(III) during injection of natural organic matter in a sandy aquifer: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 57, p. 1987-1999.

Lim H. C & Jackson M. L. 1982. Dissolution for total elemental analysis,. In: A. L. Page, R. H. Miller, D. R. Keeney (eds.) *Methods of soil Analysis, Part 2, Chemical and Microbiological Properties*, 2^a Edición. Soil Science Society of America, Madison, WI. pp. 1-12.

Lin, C. K. 1996. Modeling acid mine drainage. Ph.D. dissertation, Department of Chemical and Fuels Engineering, University of Utah, 264 pp.

Lin, C., E. M. Trujillo, and W. W. White III. 1997. A three-dimensional, three-phase geochemical kinetic model for acid rock drainage. p. 479-495. In *Proceedings of the 4 th International Conference on Acid Rock Drainage, May 30 - June 6, 1997, Vancouver, British Columbia, Canada. American Society of Surface Mining and Reclamation*, v. 2.

Lin, Z and Qvarfort, U. 1996. A Study of the Lilla Bredsjön Tailings Impoundment in Mid-Sweden: a Comparison of Observations with RATAP Simulations. *Applied Geochem* 11, pp 293 - 298.



Liu Q. and Huang H-H. 1994. Bench scale chemical treatability study of the Berkeley Pit water. In: Metallurgical Processes for the Early Twenty-First Century, Volume II - Technology and Practice (ed Sohn H Y), pp 695-713, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, Pennsylvania.

Lizama H M and Suzuki I. 1987. Bacterial leaching of a sulfide ore by *Thiobacillus ferrooxidans* and *thiooxidans*, I. Shake flask studies. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 32, pp 110-116.

Ljungbergh, J. and B.Öhlander. 2001. The geochemical dynamics of oxidizing mine tailings at Laver, northern Sweden. *Journal Geochem. Explor.* 74: 57-72.

Loganathan, P., and Burau, R.G., 1973, Sorption of heavy metal ions by a hydrous manganese oxide: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 37, p. 1277-1293.

López Pamo, E., D. Baretino, C. Antón Pacheco, G. Ortíz, J. C. Arranz, J. C. Gumiel, B. Martínez Plédel, M. Aparicio, O. Montouto. 1999. The Extent of the Aznalcóllar Pyritic Sludge Spill and its Effects on Soils. *The Science of Total Environment*, Vol.242, Nos. 1-3. pp. 57-88.

López Vilchez, L. y Z. AL-Dahir. 1999. Estudio de Impacto Ambiental del Proyecto de incremento del depósito de estériles y agua en la corta Aznalcóllar y de ampliación de la escombrera Los Frailes. Inédito.

Lovell, H..L. 1972 Experience with biochemical-iron-oxidation limestone-neutralization process: National Coal Association/Bituminous Coal Research Inc., 4th Symposium on Coal Mine Drainage Research, Pittsburgh, Pa., 14 p.

Lovell, H. L. 1983. Coal mine drainage in the United States. An overview. *Water Sci. Technol.* 15: 1-25.

Lovley, D.R. 1991. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction. *Microbiological Reviews*, v. 55, p. 259-287.

Lowson, R. T. 1982. Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen. *Chemical Reviews*, 82, pp. 461-497.

Lusardi, P. J., and Erickson, P. M. 1985. Assessment and reclamation of an abandoned acid-producing strip mine in northern Clarion County, Pennsylvania, in Symposium on Surface Mining Hydrology, Sedimentology, and Reclamation: Lexington, Ky., University of Kentucky, p. 313-321.

M

Macalady, J. L., M. M. Vestling, D. Baumler. 2004. Tetraether -linked-membrane monolayers in *Ferroplasma* spp.: a key to survival in acid. *Extremophiles*, 8: 411-419.

Macías, F. y R. Calvo de Anta. 1992. Procesos de alteración inducidos por actividades humanas en materiales con sulfuros en Galicia. 1.- Caracterización de los materiales originales y de los ambientes de alteración. In: Actas del III Congreso Geológico de España y VIII Congreso Latinoamericano de Geología. Salamanca, 1992. Tomo 1, pp. 253-261.



Macklin, M. G., Hudson-Edwards, K. A., and Dawson, E. J. 1997. The significance of pollution from historical mining in the Pennine Orefields on river sediment contaminant fluxes to the North Sea. *Sci. Total Environ.*, 194/195, pp. 391-397.

MacInnis, I. N., and Brantley, S. L. 1992. The role of dislocations and surface morphology in calcite dissolution: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 56, p. 1113-1126.

Mahapatra, S. S. R., and Mishra, A. K., 1984, Inhibition of iron oxidation in *Thiobacillus ferrooxidans* by toxic metals and its alleviation by EDTA: *Current Microbiology*, v. 11, p. 1-6.

Mahmoud, K. K., Leduc, L. G. and G. D. Ferroni. 2005. Detection of *Acidithiobacillus ferrooxidans* in acid mine drainage environments using fluorescent in situ hybridization (FISH). *Journal of Microbiological Methods*, 61: 33-45.

Malmström, M. and Banwart, S. 1997. Biotite dissolution at 25°C. the pH dependence of dissolution rate and stoichiometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 61, p. 2779-2799.

Mandavgane S. K. and Dara D. M. 1994. Reclamation of heavy metal ions from mine water by ferritization. In: *Proc. Int. Symp. on the Impact of Mining on the Environment, Problems and Solutions*, pp 103-112, A.A. Balkema, Rotterdam.

Marchant P. B. 1987. Cation precipitation from complex acidic sulphate solutions using lime. In: *Proc. Int. Symp. on Crystallization and Precipitation*, pp 211-219, Pergamon Press.

Marchant, P. B., Lawrence, R. W. and Dods, D. 1989. Sulfate removal from mine effluents and waste streams and by-product elemental sulfur production. Presented at CIM Annual Meeting, Quebec City, May, 1989.

Marchant, P. B., Lawrence, R., Dods, D. and Maree, J. P. 1989. Integrated biological process for complex sulphides. In: *Processing of Complex Ores*, Eds. G.S Dobby and S.R. Rao, *Proc. Intl. Symposium, 28th Annual Conf. Metallurgists, CIM, Halifax, August 20-24, 461-77, 1989.*

Marcus J. J. (ed). 1997. *Mining Environmental Handbook: Effects of Mining on the Environment and American Environmental Controls on Mining*. Imperial College Press, London. ISBN: 1-86094-029-3. Distributed by World Scientific Publishing Co., Suite 1B, 1060 Main Street, River Edge, New Jersey 07661. <http://www.wspc.com.sg/> E-mail: wspc@wspc.com

Martín, H. W., and Mills, W. R., Jr, 1976, Water pollution caused by inactive ore and mineral mines. USEPA Contract Report 68-03-2212. 184 pp.

Mattigod, S. V., A. L. Page and I. Thornton. 1986. Identification of Some Metal Minerals in a Mine-waste Contaminated Soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*,50:254-258.

McCarty, D. K., Moore, J. N., Marcus, W. A. 1998. Mineralogy and trace element association in an acid mine drainage iron oxide precipitate; comparison of selective extractions. *Applied Geochemistry* 13, 165– 176.



- McClelland G. E. 1996. Simple options for preventing acid mine drainage from heap leachable sulfide gold ores. In: Practical Aspects of International Management and Processing (eds. McClelland G. E., Scheiner B. J., Muhtadi O. and Keane J.), pp 107-115.
- McElroy R.O. and Bruynesteyn A. 1978. Continuous biological leaching of chalcopyrite concentrates: demonstration and economic analysis. In: Metallurgical Applications of Bacterial Leaching and Related Microbiological Phenomena (eds. Murr L. E., Torma A. B., and Brierley J. A.). Academic Press Publishers, N.Y.
- McDonald, D. G. and R. H. Clark. 1970. The oxidation of aqueous ferrous sulphate by *Thiobacillus ferrooxidans*. Can.J. Chem. Eng. 48: 669-676.
- McGregor, R. G., Blowes, D. W., Robertson, W.D. 1995. The application of chemical extractions to sulphide tailings at the Koper Cliff tailings area, Sudbury, Ontario. Sudbury '95 Proceedings 3, 1133– 1142.
- McKenzie, R. M. 1980. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron: Australian Journal of Soil Research, v. 18, p. 61-73.
- McKibben, M. A., and Barnes, H. L., 1986. Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions--Rate laws and surface textures: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 50, p. 1509-1520.
- McKnight, D. M., and Bencala, K. E. 1989. Reactive iron transport in an acidic mountain stream in Summit County, Colorado: A hydrologic perspective: Geochimica et Cosmochimica Acta, v.53, p.2225-2234.
- McKnight, D. M., and Bencala, K. E. 1990. The chemistry of iron, aluminum, and dissolved organic matter in three acidic, metal-enriched, mountain streams as controlled by watershed and in-stream processes: Water Resources Research, v.26, p.3087-3100.
- McKnight, D. M., Bencala, K. E., Zellweger, G. W., Aiken, G. R., Feder, G. L., and Thorn, K. A. 1992. Sorption of dissolved organic carbon on hydrous aluminum and iron oxides occurring at the confluence of Deer Creek with the Snake River, Summit County, Colorado: Environmental Science & Technology, v. 26, p. 1388-1396.
- McKnight, D. M., Wershaw, R. L., Bencala, K. E., Zellweger, G. W., and Feder, G. L., 1992. Humic substances and trace metals associated with Fe and Al oxides deposited in an acidic mountain stream: The Science of the Total Environment, v.117, p.485-498.
- McKnight, D. M., Kimball, B. A., and Runkel, R. L. 2001. pH dependence of iron photoreduction in a Rocky Mountain stream affected by acid mine drainage: Hydrological Processes, v. 15, p. 1979-1992.
- McLean, E. O. 1982. Soil pH and lime requirement, *In*: Page, A. L., Miller, R. H., and Keeney, D. R., (eds.). Methods of soil analysis, Part 2. Chemical and microbiological properties (2nd): Madison, Wis., American Society of Agronomy Monograph 9, p. 199-1042.



Meek, F. A. 1981. Development of a procedure to accurately account for the presence of siderite during mining overburden analysis. *In: Proceedings of the Second Annual West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium, Morgantown, WV.*

Meinkoth J. and Wahl G. 1984. Hybridization of nucleic acids immobilized on solid supports. *Anal Biochem.* 138(2):267–284.

Milde, K., Sand, W., Wolff, W., and Bock, E. 1983. *Thiobacilli* of the corroded concrete walls of the Hamburg sewer system: *Journal of General Microbiology*, v. 129, p. 1327-1333.

Miller, S. D., 1980, Sulfur and hydrogen ion buffering in pyritic strip mine spoil *In: Trudinger, P. A., and Walter, M. R., (eds.). Biogeochemistry of ancient and modern environments: New York, Springer-Verlag, p.537-543.*

Miller, S. D., Jeffrey, J. J., and Donahue, T. A. 1994. Developments in predicting and management of acid forming mine wastes in Australia and southeast Asia: Paper presented at the International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Pittsburgh, PA, April 24-29, 1994.

Miller, S., Robertson, A., and Donahue, T., 1997, Advances in acid drainage prediction using the Net Acid Generation (NAG) test, in *Proceedings of the Fourth International Conference on Acid Rock Drainage, Vancouver, B.C., Canada, v. !!, p. 533-549.*

Miller, W. P., D. C. Martens and L. W. Zelany. 1986. Effect of the sequence in extraction of trace metals from soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50: 598-601.

Mills C. 1993. Technical review of interim policy for acid rock drainage at minesites. Ministry of Energy, Mines and Petroleum Resources, Interim and Final Report to BC Ministry of Energy, Mines and Petroleum Resources for West Coast Environmental Law Association, Vancouver, 13p. (e-mail cmills@direct.ca for copy of the paper)

Mills C. 1995. Acid rock drainage - chemistry and issues. Paper presented to B.C. high school science teachers at the Cordilleran Roundup, Vancouver, 9p. (e-mail cmills@direct.ca for a copy of the paper)

Mills C. 1995. Technical review of the acid rock drainage (ARD) and metal leaching aspects of the metallurgical testwork, milling practices and tailings monitoring for the Huckleberry Project. Report (draft) to BC Ministry of Energy, Mines and Petroleum Resources, Vancouver, 34p. (e-mail cmills@direct.ca for a copy of the paper)

Mills C. 1996. A critical review of the acid rock drainage (ARD) and some tailings management aspects of the BHP Diamonds Inc. application for a Northwest Territories class 'A' water license. Report to Northwest Territories Water Board, Yellowknife, NWT, 33p. (e-mail cmills@direct.ca for a copy of the paper)

Mills C. 1997. An assessment of the results of acid base accounting (ABA) and mineralogical testwork on eight samples from the proposed Minto, Yukon Territory, minesite. Report to The Selkirk First Nation, Pelly Crossing, Yukon, 30p. (e-mail cmills@direct.ca for a copy of the paper)



Mills, A. L. 1999. The role of bacteria in environmental geochemistry, in Plumlee, G.S., and Logsdon, M.J., eds., The environmental geochemistry of mineral deposits, Part A: processes, techniques, and health issues, Reviews in Economic Geology, vol. 6A: Littleton, Colorado, Society of Economic Geologists, Inc., p. 125-132.

Mills, A. L., and Bell, P. E., 1986, Determination of individual organisms and their activities in situ, in Tate, R.L., ed., Microbial autecology--A method for environmental studies: John Wiley & Sons, p. 27-60.

Mine Environment Neutral Drainage Program. 1997. Proceedings of the Fourth International Conference on Acid Rock Drainage. Vancouver, B.C., May 31-June 6, 1997. Volumes 1-4.

Moncur, M. C., C. J. Ptacek, D. W. Blowes and J. L. Jambor. 2003. Fate and transport of metals from an abandoned tailings impoundment after 70 years of sulfide oxidation , *In*: Proceedings of Sudbury '03, mining and the environment III , 2003, Sudbury (Ontario). p. 238-247.

Moran, S. R., G. H. Groenwald, y J. A. Cherry. 1978. Geologic, hydrologic and geochemical concepts and techniques in overburden characterization for mined land reclamation. N. Dak. Geol. Surv. Rep. Inv., 63.

Morin, A. K. and Cherry, J. A. 1986. Trace amounts of siderite near a uranium-tailings impoundments, Elliot Lake, Ontario, and its implications in controlling contaminant migration in a sand aquifer. Chemical Geology (Isotope Geoscience Section), v. 56, p.117-134.

Morin K. A., Hutt N. M., and Ferguson K. D. 1995. Measured rates of sulphide oxidation and acid neutralization in kinetic tests: statistical lessons from the database. *In*: Sudbury 95 - Mining and the Environment, CANMET, Ottawa, ON.

Morrison, J. L. 1988. A study of factors controlling the severity of acid mine drainage in the Allegheny Group of western Pennsylvania: University Park, Pennsylvania State University, M.S. thesis, 145 p.

Morse, J. W., 1983, The kinetics of calcium carbonate dissolution and precipitation. *In*: Reeder, R. J., (ed.), Carbonates--mineralogy and chemistry: Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy, v. 11, p. 227-264.

Moses, C. O., and Herman, J. S.. 1991. Pyrite oxidation at circumneutral pH: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 55, p. 471-482.

Moses, C. O., Nordstrom, D. K., Herman, J. S., and Mills, A.L., 1987, Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 51, p. 1561-1571.

Mozley, P. S., 1989, Relationship between depositional environment and the elemental composition of early diagenetic siderite: *Geology*, v. 17, p. 704-706.

Murad, E., Schwertmann, U., Bigham, J. M., and Carlson, L. 1994. Mineralogical characteristics of poorly crystallized precipitates formed by oxidation of Fe²⁺ in acid sulfate waters, in Alpers, C.N., and Blowes, D.B., eds., Environmental geochemistry of sulfide oxidation: American Chemical Society Symposium Series 550, p. 190-200.



Murad, E. and P. Rojík. 2004. Jarosite, schwertmamite, goethite, ferrihydrite and lepidocrocite: the legacy of coal sulfide ore mining. In: Super Soil 2004: 3rd Australian New Zealand Soils Conference.

Murayama, T., Y. Konno, T. Sakata and T. Imaizumi. 1987. Application of immobilized *Thiobacillus ferrooxidans* for large-scale treatment of acid mine drainage. In: Mosbach, K. (ed.) Methods in enzymology, vol. 136. Academic, New York. pp. 530-540.

Murowchick, J. B., and Barnes, H. L., 1986, Marcasite precipitation from hydrothermal solutions: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 50, p. 2615-2629.

N

National Academy of Sciences, 2003, Bioavailability of Contaminants in Soils and Sediments: Processes, Tools, and Applications. National Academies Press, Washington DC.

Nash, J. T. 2000. Geochemical studies of mines, dumps, and tailings as sources of contamination, upper Animas River watershed, Colorado: U.S. Geological Survey Open Report 00-0104, CD-ROM, 1 disc.

Nelson J. L. and Melsted S. W. 1955. The chemistry of zinc added to soils and clays. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 19, 439–443.

Nesbitt, H. W. and Jambor, J. L. 1998. Role of mafic minerals in neutralizing ARD, demonstrated using a chemical weathering methodology. In: Cabri, L. J. and Vaughan, D.J. (eds.): Short Course Handbook on Ore and Environmental Mineralogy. Mineralogical Association of Canada, Nepean, v. 27, p. 403-421.

Nicholson R. V., Gillham R. W., Cherry J. A., and Reardon E. J. 1989. Reduction of acid generation in mine tailings through the use of moisture-retaining cover layers as oxygen barriers. *Canadian Geotechnical Journal*, v. 26, p. 1-8.

Nicholson, R.V., Gillham, R. W., and Reardon, E.J. 1988. Pyrite oxidation in carbonate buffered solution: 1. Experimental kinetics: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 52, p. 1077-1085.

Nicholson, R., Gillham, R., Cherry, J., Reardon, E., 1989. Reduction of acid generation in mine tailings through the use of moisture-retaining cover layers as oxygen barriers. *Canadian Geotechnical Journal* 26, 1 – 8.

Nicholson, R. V. and Scharer, J. M. 1994. Laboratory studies of pyrrhotite oxidation kinetics. In: Alpers, C.N. and Blowes, D.W. (eds.): Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation. ACS Symposium Series, Washington, DC, v. 550, p.

Nieuwenhuize J, Poley-Vos CH, van der Akker AH, & van Delft W. (1991). Comparison of microwave and conventional extraction techniques for the determination of metal in soil, sediment, and sludge samples by atomic spectroscopy. *Analyst*, 116:347-351.



Noll, D. A., Bergstresser, T.W., and Woodcock, J. 1988. Overburden sampling and testing manual: Pennsylvania Department of Environmental Resources Bureau of Mining and Reclamation, 78 p.

Nordstrom, D. K. 1977. Thermochemical redox equilibria of Zobell's solution: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 41, p. 1835-1841.

Nordstrom, D. K.. 1979. Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. In: *Acid Sulfate Weathering*, Kittrick J A, Fanning D S, and Hossner L R (eds), Soil Sci. Soc. America Spec. Pub. 10, pp 37-56.

Nordstrom, D. K. 1982. The effect of sulfate on aluminum concentrations in natural waters--some stability relations in the system Al_2O_3 - SO_3 - H_2O . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 46, pp 681-692.

Nordstrom, D. K., 1985. The rate of ferrous iron oxidation in a stream receiving acid mine effluent, in Subitzky, S., ed., Selected papers in the hydrologic sciences 1985: U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2270, p. 113-119.

Nordstrom, D. K. 1999. Some fundamentals of aqueous geochemistry, *In: Plumlee, G.S., and Logsdon, M.J., eds., The environmental geochemistry of mineral deposits, Part A: processes, techniques, and health issues, Reviews in Economic Geology, vol. 6A: Littleton, Colorado, Society of Economic Geologists, Inc., p. 117-123.*

Nordstrom, D. K. and Ball J. W. 1986. The geochemical behavior of aluminum in acidified surface waters: *Science*, v. 232, pp 54-58.

Nordstrom, D. K., and Muñoz, J. L. 1986. *Geochemical thermodynamics: Palo Alto, Ca., Blackwell Scientific Publications, 477 p.*

Nordstrom, D.K., and Alpers, C. N. 1990. Geochemical evaluation of acid mine waters at Iron Mountain, Shasta County, California, 1990: U.S. Geological Survey Administrative Report, 32 p.

Nordstrom, D. K. and G. Southam. 1997. Geomicrobiology of Sulfide Mineral Oxidation. *In: J. F. Banfield and K. H. Nealson (eds.). Geomicrobiology: Interactions between Microbes and Minerals, Rev. Mineral., Vol. 35, pp. 361-390.*

Nordstrom, D. K. and Alpers C. N. 1998. Geochemistry of acid mine waters. *In: The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Plumlee G S and Logsdon M J (eds), Part A. Processes, methods, and health issues: Reviews in Economic Geology, v. 6, 27 p.*

Nordstrom, D. K., Alpers, C. N., and Ball, J. W. 1991. Measurement of negative pH values and high metal concentrations in extremely acidic mine waters from Iron Mountain, California: *Geological Society of America, GSA Abstracts with Programs, v. 23, p. 383.*

Nordstrom, D. K., Jenne, E. A., and Ball, J. W. 1979. Redox equilibria of iron in acid mine waters, *In: Jenne, E.A., (ed.). Chemical modeling in aqueous systems--Speciation, sorption, solubility, and kinetics: American Chemical Society Symposium Series 93, p. 51-79.*



Nordstrom, D. K., and Alpers, C.N. 1999. Geochemistry of acid mine waters, in Plumlee, G.S., and Logsdon, M.J., eds., *The environmental geochemistry of mineral deposits, Part A: processes, techniques, and health issues*, Reviews in Economic Geology, vol. 6A: Littleton, Colorado, Society of Economic Geologists, Inc., p. 133-160.

Nordstrom, D. K., Alpers, C. N., Ptacek, C. J., and Blowes, D. W. 2000. Negative pH and extremely acidic mine waters from Iron Mountain, California: *Environ. Sci. Technol.*, v. 34, p. 254-258. (Available online at http://pubs.acs.org/hotartcl/est/2000/research/es990646v_rev.html)

Norris, P. R. 1990. Acidophilic bacteria and their activity in mineral sulfide oxidation, in Ehrlich, H. L., and Brierley, C.L., (eds.), *Microbial mineral recovery*: New York, McGraw-Hill, p. 3-27.

Norris, P.R., Barr, D.W., and Hinson, D., 1988, Iron and mineral oxidation by acidophilic bacteria--Affinities for iron and attachment to pyrite, *In*: Norris, P.R., and Kelly, D.P. (eds.). *Biohydrometallurgy--Proceedings of the international symposium Warwick 1987*: Kew Surry, Great Britain, Antony Rowe Ltd., Science and Technology Letters, p. 43-59.

Norton, G. A., Richardson, R. G., Markuszewski, R., and Levine, A. D. 1991. Precipitation of jarosite compounds as a method for removing impurities from acidic wastes from chemical coal cleaning: *Environmental Science and Technology*, v. 25, p. 449-455.

Norvell, W. A., and Lindsay, W. L. 1982. Estimation of the concentration of Fe³⁺ and the (Fe³⁺)(OH)⁻³ ion product from equilibria of EDTA in soil: *Soil Science Society of America Journal*, v. 46, p. 710-715.

Novozamsky I., Lexmond, T. H. M. and Houba, V. J. G. 1993. A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 51:47-58.

NRCS. 1995. *Soil Survey Laboratory Information Manual*. Soil Survey Laboratory, USDA-Natural Resources Conservation Service, Lincoln, Nebraska. Soil Survey Investigations Report No. 45. 304 p.

O

O'Leary W. 1996. Wastewater recycling and environmental constraints at a base metal mine and process facilities. *Wat. Sci. Tech.*, 33(10-11), pp 371-379.

Olsen, G. J., D. J. Lane, S. J. Giovannoni, N. R. Pace, and D. A. Stalh. 1986. Microbial ecology and evolution: a ribosomal RNA approach. *Ann. Rev. Microbiol.* 40:337-365.

Olyphant, G. A., Bayless, E. R., and Harper, D. J. 1991. Seasonal and weather-related controls on solute concentrations and acid drainage from a pyritic coal-refuse deposit in southwestern Indiana, U.S.A.: *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 7, p. 219-236.

Ontario Ministry of Northern Development and Mines. 1992. *Rehabilitation of mines: Guidelines for proponents*. Ontario Ministry of Northern Development and Mines, Sudbury, Ontario, Canada. Version 1.2, July.



Orava D. A. and Swider R. C. 1996. Inhibiting acid mine drainage throughout the mine life cycle. CIM Bulletin, 89, No.999, pp 52-56.

Ortiz, R. F., and Bencala, K. E. 2001. Determination of instream metal loads using tracer-injection and synoptic-sampling techniques in Wightman Fork, southwestern Colorado, September 1997: U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 00-4154, pp.26. [<http://pubs.er.usgs.gov/pubs/wri/wri004154>]

Ortiz R. F., von Guerard, P. and Walton-Day, K. 1995. Effects of a localized rainstorm on the water quality of the Alamosa River upstream from Terrace Reservoir, south-central Colorado, August 9-10, 1993. In: *Proceedings: Summitville Forum '95*, pp 178-182, Colorado Geological Survey Special Publication 38.

O'Shay, T., Hossner, L. R., and Dixon, J. B. 1990. A modified hydrogen peroxide oxidation method for determination of potential acidity in pyritic overburden: Journal of Environmental Quality, v. 19, p. 778-782.

Ott, A. N. 1986. Estimating iron and aluminum content of acid mine discharge from a north-central Pennsylvania coal field by use of acidity titration curves: U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 84-4335, 25 p.

Ott, A.N., 1988, Dual-acidity titration curves--Fingerprint, indicator of redox state, and estimator of iron and aluminum content of acid mine drainage and related waters. In: Subitzky, S. (ed.), Selected papers in the hydrologic sciences 1987: U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2330, p. 19-34.

P

Papp, C. E. S., L. H. Filipek and K. S. Smith. 1991. Selectivity and effectiveness of extractants used to release metals associated with organic matter. Appl. Geochem. 6: 349-353.

Parizek, R. R., and Lane, B. E. 1970. Soil-water sampling using pan and deep pressure-vacuum lysimeters: Journal of Hydrology. v. 11, p. 1-21.

Paulson, A. J. and Balistreri, L. S. 1999. Modelling removal mechanisms of Pb, Cu, Zn and Cd in acidic groundwater during the neutralization by ambient surface and ground waters. Environmental Science and Technology 33 (21) 3850-3856.

Paulson, A. J. 1997. The transport and fate of Fe, Mn, Cu, Zn, Cd, Pb and SO₄ in groundwater plume and in downstream surface waters in the Coeur d'Alene Mining District, Idaho, USA. Applied Geochemistry 12:447-464.

Paulson, A. J. 1993. Modeling heavy metals in estuarine and fresh water. In: The Proceedings of the Ninth International Conference on Heavy Metals in the Environment (R.O. Allan and J.O. Nriagu, eds.) Vol. 1:189-192. CEP Consultants, Edinburgh, United Kingdom.

Paulson, A.J. and Girard, J. (1996) Groundwater data from the Silver Crescent Millsite, East Fork of Moon Creek, Idaho. *US Department of Energy Report of Investigation 9628*, 64 pp.



Paulson, A. J., Balderrama, R., Zahl, E. G. and Cox, R. L. 1996. Treatment of fluviially deposited streamside mine waste-Nine Mile Creek material. US Department of Energy Report Investigation 9631, 67pp.

Paulson, A. J. 1994. Significance of a single seep to the water quality in a small watershed. The 207th National Meeting of the American Chemical Society. San Diego, CA, March 13-18, 1994.

Peccia, J., E. A. Marchand, J. Silverstein and M. Hernández. 2000. Development and application of small-subunit rRNA probes for assessment of selected *Thiobacillus* species and members of the genus *Acidiphillum*. *Applied Environmental Microbiology* 66: 3065-3040.

Perry, E. F., 1985, Overburden analysis--an evaluation of methods. 1985 Symposium on surface mining, hydrology, sedimentology and reclamation: Lexington, University of Kentucky, p. 369-375.

Perry, E. F. 1998. Interpretations of Acid-Base Accounting. *In*: Brady, K. B. C., M. W. Smith and J. Schueck (eds.). *Coal Mine Drainage Prediction in Pennsylvania*. The Department of Environmental Protection. Chapter 11, 27 p.

Pfahl J. C. 1996. Innovative approaches to addressing environmental problems for the upper Blackfoot mining complex: Voluntary remedial actions. *In*: *Managing Environmental Problems at Inactive and Abandoned Metals Mine Sites*, EPA Seminar Publication no. EPA/625/R-95/007, October 1996, pp 75-80.

Phelps, L. B. 1983. Characterization of mine spoil properties as a tool for premining planning, *In*:_1983 Symposium on Surface Mining Hydrology, Sedimentology and Reclamation: Lexington, Ky., University of Kentucky, p. 47-51.

Phelps, L. B., and Saperstein, L. W. 1982. Spoil modification to minimize the mobilization of formed toxic fluids, *In*: 1982 Symposium on Surface Mining Hydrology, Sedimentology and Reclamation: Lexington, Ky., University of Kentucky, p. 593-599.

Plumlee, G. S., Smith, K. S., Ficklin, and Briggs, P. H. 1992. Geological and geochemical controls on the composition of mine drainages and natural drainages in mineralized areas, in Kharaka, Y.K., and Maest, A.S., eds., *Water-Rock Interaction, Volume 1, Low Temperature Environments: Proceedings of the 7th International Symposium on Water-Rock Interaction*, p. 419-422.

Plumlee G. S, Gray J. E., Roeber M. M., Coolbaugh M, Flohr M. and Whitney G. 1995. The importance of geology in understanding and remediating environmental problems at Summitville. *In*: *Proceedings: Summitville Forum '95*, pp 13-22, Colorado Geological Survey Special Publication 38.

Plumlee G. S., Smith K. S, Mosier E. L, Ficklin W. H., Montour M., Briggs P. and Meier A. 1995. Geochemical processes controlling acid-drainage generation and cyanide degradation at Summitville. *In*: *Proceedings: Summitville Forum '95*, pp 23-34, Colorado Geological Survey Special Publication 38.



Plumlee, G. S., and Nash, J. T. 1995. Geoenvironmental models of minerals deposits; fundamentals and applications, *In: du Bray, E.A., (ed.)*, Preliminary compilation of descriptive Geoenvironmental mineral deposit models: U.S. Geological Survey Open-File Report 95-0831, p. 1-9.

Plumlee, G.S., and Logsdon, M.J. 1999. An earth-system science toolkit for environmentally friendly mineral resource development, *In: Plumlee, G.S., and Logsdon, M.J., (eds.)*, The environmental geochemistry of mineral deposits, Part A: processes, techniques, and health issues, *Reviews in Economic Geology*, vol. 6A: Littleton, Colorado, Society of Economic Geologists, Inc., p. 1-27.

Plumlee, G. S., Smith, K.S., Montour, M.R., Ficklin, W.H., and Mosier, E.L. 1999. Geologic controls on the composition of natural waters and mine waters draining diverse mineral-deposit types, *In: Plumlee, G.S., and Logsdon, M.J., (eds.)*, The environmental geochemistry of mineral deposits, Part A: processes, techniques, and health issues, *Reviews in Economic Geology*, vol. 6A: Littleton, Colorado, Society of Economic Geologists, Inc., p. 373-407.

Plummer, L. N., Parkhurst, D. L., and Wigley, M. L. 1979. Critical review of the kinetics of calcite dissolution and precipitation, *In: Jenne, E.A., (ed.)*, Chemical modeling in aqueous systems--Speciation, sorption, solubility, and kinetics: American Chemical Society Symposium Series 93, p. 537-573.

Poulin, R. and Lawrence, R. W. 1996. Economic and environmental niches of biohydrometallurgy. *Minerals Engineering*, 9 (8), 799-810.

Poulin, R., Hadjigeorgiou, J. and Lawrence, R.W. 1996. The use of layered co-mingled mine tailings and waste rock to mitigate the generation of acid rock drainage. *Trans. IMM, Section A*, 105, 55-62, 1996.

Poulsen, L. K., Ballard, G., Stahl, D. A. 1993. Use of rRNA fluorescence in situ hybridisation for measuring the activity of single cells in young and established biofilms. *Appl. Environ. Microbiol.* 59, 1354-1360.

Pratt A. R., Nesbitt H. W. and Mycroft J. R. 1996. The increase reactivity of pyrrhotite and magnetite phases in sulphide mine tailings. *Journal of Geochemical Exploration*, 56, pp 1-11.

Price, W. A. 1997. DRAFT Guidelines and recommended methods for the prediction of metal leaching and acid rock drainage at minesites in British Columbia: British Columbia Ministry of Employment and Investment, Energy and Minerals Division, Smithers, BC, (April), 143 p.

Price, W. A., and Kwong, Y. T. J. 1997. Waste rock weathering, sampling and analysis: Observations from the British Columbia Ministry of Employment and Investment database, *In: Proceedings of the Fourth International Conference on Acid Rock Drainage*, Vancouver, B.C. Canada, May 31-June 6, 1997, p. 31-45.



Price, W. A., K. A. Morin and H. M. Hutt. 1997. Guidelines for the prediction of acid rock drainage and metal leaching for mines in British Columbia: Part II. Recommended procedures for static and kinetic testing. Fourth International Conference on Acid Rock Drainage, Vancouver, Canada. Proceeding Vol. 1 pp. 15-30.

Pronk, J. T., Liem, K., Bos, P., and Kuenen, J. G. 1991. Energy transduction by anaerobic ferric iron respiration in *Thiobacillus ferrooxidans*: Applied and Environmental Microbiology, v. 57, p. 2063-2068.

Pronk, J.T., Meijer, W. M., Hazeu, W., van Dijken, J. P., Bos, P., and Kuenen, J. G. 1991. Growth of *Thiobacillus ferrooxidans* on formic acid: Applied and Environmental Microbiology, v. 57, p. 2057-2062.

Pronk, J. T., Meulenber, R., Hazeu, W., Bos, P., and Kuenen, J. G., 1990, Oxidation of reduced inorganic sulphur compounds by acidophilic thiobacilli: FEMS Microbiology Reviews, v. 75, p. 293-306.

Puhakka, J., and Tuovinen, O H. 1986. Biological leaching of sulfide minerals with the use of shake flask, aerated column, air-lift reactor, and percolation techniques: Acta Biotechnologica, v. 6, p. 345-354.

Puhakka, J., and Tuovinen, O. H., 1987. Effect of organic compounds on the microbiological leaching of a complex sulphide ore material: MIRCEN Journal of Applied Microbiology and Biotechnology, v. 3, p. 429-436.

Pulford, I. D., Backes, C. A., and Duncan, H. J. 1988. Inhibition of pyrite oxidation in coal mine waste, *In*: Selected papers of the Dakar symposium on acid sulphate soils, Dakar, Senegal, January, 1986: Netherlands, International Institute for Land Reclamation and Improvement, ILRI 44, p. 59-67.

Q

Quian, T., S. Xiao-Quan and N. Zhe-Ming. 1984. Evaluation of a sequential extraction procedure for the fractionation of amorphous iron and manganese oxides and organic matter on soils. The Science of the total Environment 151: 159-165.

R

Rahn, P. H. 1992. A method to mitigate acid-mine drainage in the Shamokin area, Pennsylvania, U.S.A.: Environmental Geology and Water Science, v. 19, p. 47-53.

RAILROAD COMMISSION OF TEXAS, SURFACE MINING and RECLAMATION DIVISION. 1988. Technical Release SA-1: Acid-forming materials. Austin, TX. Reproduced in: SOIL WORKING GROUP. 1998. *Texas Mineland Reclamation Monitoring Program Issues*. Texas Mining and Reclamation association and Railroad Commission of Texas. pp. 21-23.



RAILROAD COMMISSION OF TEXAS, SURFACE MINING and RECLAMATION DIVISION. 1988. Technical Release SA-2: Materials Suitable for Placement in the Top Four Feet of Leveled Minespoils, Including Topsoil Substitutes. Austin, TX. Reproduced in: SOIL WORKING GROUP. 1998. *Texas Mineland Reclamation Monitoring Program Issues*. Texas Mining and Reclamation association and Railroad Commission of Texas. pp. 24-32.

Ramamoorthy, S. and B.R. Rust. 1978. Heavy metal exchange processes in sediment water systems., *Environmental Geology*, v. 2, p. 165-172.

Ramos, L., M. Hernández and M. J. González. 1994. Sequential fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in soils from or near Doñana National Park. *J. Environ. Qual.* 23. 50-57.

Ranville, J. F., and Schmiermund, R. L., 1999, General aspects of aquatic colloids in environmental geochemistry, *In: Plumlee, G.S., and Logsdon, M.J., eds., The environmental geochemistry of mineral deposits, Part A: processes, techniques, and health issues, Reviews in Economic Geology*, vol. 6A: Littleton, Colorado, Society of Economic Geologists, Inc., p. 183-199.

Rappaport, B.D., Martens, D.C., Reneau, R.B., Jr., and Simpson, T.W., 1988, Metal availability in sludge-amended soils with elevated metal levels: *Journal of Environmental Quality*, v. 17, p. 42-47.

Rauret, G., R. Rubio and J. F. López-Sánchez. 1989. Optimization of Tessier procedure for metal solid speciation in river- sediments. *Intern. Environ. Anal. Chem.* 36: 69.83.

Rawlings, D. E., Tributsch, H., and Hansford, G. S. 1999. Reasons why '*Leptospirillum*'-like species rather than *Thiobacillus ferrooxidans* are the dominant iron-oxidizing bacteria in many commercial processes for the biooxidation of pyrite and related ores: *Microbiology*, v. 145, p. 5-13.

Rayment, G. E. and F. R. Higginson. 1992. *Australian Laboratory Handbook for Soil and Water Chemical Methods*. Inkata Press. Melbourne.

Renton, J. J. 1985. Acid mine drainage: West Virginia Geological and Economic Survey, *Mountain State Geology*, p. 1-6.

Renton, J. J. Stiller, A. H., and Rymer, T. E. 1985. Evaluation of the acid producing potential of toxic rock materials: West Virginia Geological and Economic Survey, *Mountain State Geology*, p. 1-6.

Renton, J. J., Stiller, A. H., and Rymer, T. E. 1988. The use of phosphate materials as ameliorants for acid mine drainage: U.S. Bureau of Mines Information Circular 9183, v. 1, p. 67-75.

Reuther, J. J. 1981. The fate of sulfur in coal combustion: University Park, Pa., Pennsylvania State University Earth and Mineral Sciences, v. 51, no. 5, p. 50-59.

Reyes, I., Torrent, J. 1997. Citrate– ascorbate as a highly selective extractant for poorly crystalline iron oxides. *Soil Science Society of America Journal* 61, 1647– 1654.



Ribet, I., Ptacek, C. J., Blowes, D. W., Jambor, J. L. 1995. The potential for metal release by reductive dissolution of weathered mine tailings. *Journal of Contaminant Hydrology* 17 (3), 239– 273.

Rimstidt, J. D., and Newcomb, W. D. 1993. Measurement and analysis of rate data--The rate of reaction of ferric iron with pyrite: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 57, p. 1919-1934.

Ritchie, A. I. M. 1994. Rates of mechanisms that govern pollutant generation from pyritic wastes, in Alpers C.N., and Blowes, D.W., (eds.), *Environmental geochemistry of sulfide oxidation*: Washington, D.C. American Chemical Society Symposium Series 550, p. 108-122.

Robbins, E. I., and Norden, A. W. 1994. Microbial oxidation of iron and manganese in wetlands and creeks of Maryland, Virginia, Delaware, and Washington, D.C., in Shiao-Hung Chiang, (ed.), *Coal-energy and the environment: Proceedings Eleventh Annual International Pittsburgh Coal Conference*, v. 2, p. 1154-1159.

Robbins, E. I., Anderson, J. E., Cravotta, C. A., III, Koury, D. J., Podwysocki, M. H., Stanton, M. R., and Growitz, D. J. 1996. Development and preliminary testing of microbial and spectral reflectance techniques to distinguish neutral from acidic drainages, in Chiang, S.-H., ed., *Proceedings 13th Annual International Pittsburgh Coal Conference*, v. 2, p. 768-775.

Robbins, E. I., Nord, G. L., Cravotta, C. A., III, Chou, I.-M., Nordstrom, D. K., and Muzik, T. 1996. Microbial and mineralogical analysis of flocculates that occlude porosity in failed anoxic limestone drains fed by acid mine waters (abs.), in Varekamp, J.C., and Rowe, G.L., conveners, *Crater lakes, terrestrial degassing and hyper-acid fluids in the environment: AGU Chapman Conference*, p. 26.

Robbins, E. I., Nord, G. L., Savelle, C. E., Eddy, J. I., Livi, K. J. T., Gullett, C. D., Nordstrom, D. K., Chou, I.-M., and Briggs, K. M. 1996. Microbial and mineralogical analysis of aluminum-rich precipitates that occlude porosity in a failed anoxic limestone drain, Monongalia County, West Virginia. In: Chiang, Shiao-Hung (ed.), *Coal-energy and the environment: Proceedings Thirteenth Annual International Pittsburgh Coal Conference*, v. 2, pp 761-767.

Roberts, F. I. 1982. Trace element chemistry of pyrite: A useful guide to the occurrence of sulfide base metal mineralization: *Journal of Geochemical Exploration*, v. 17, p. 49-62.

Roberts, J. A., Daniels, W. L., Bell, J. C., and Martens, D. C. 1988. Tall fescue production and nutrient status on southwest virginia mine soils: *Journal of Environmental Quality*, v. 22, p. 55-62.

Robertson A. M. 1987. Alternative acid mine drainage abatement measures. In: *Proceedings British Columbia Mine Land Reclamation Conference, Campbell River, B.C.* (e-mail arobertson@infomine.com for a copy of the paper).

Robertson A M. 1988. Long term prevention of acid mine drainage. *International Conference on Control of Environmental Problems from Metal Mines, Norway, 1988.* (e-mail arobertson@infomine.com for a copy of the paper)

Robertson A M. 1989. Long term liability of mine wastes. *Continuing Legal Education Seminar: Environmental Liability and Hazardous Waste Management, April 28, 1989.* (e-mail arobertson@infomine.com for a copy of the paper).



Robertson A. M. 1996. The importance of site characterization for remediation of abandoned mine lands. In: *Managing Environmental Problems at Inactive and Abandoned Metals Mine Sites*, USEPA Seminar Publication No. EPA/625/R-95/007, October 1996, pp 8 - 13. (e-mail arobertson@infomine.com for a copy of the paper).

Robertson, A. MacG. and Shaw, S.C. 1998. "Alternatives Analysis for Mine Development and Reclamation". Proceedings of the 22nd Annual BC Mine Reclamation Symposium, Penticton, BC. Canada, (September 14-17, 1998) pp. 51-62.

Robertson, Dr. A. MacG., Broughton, Linda and Shaw, Shannon. 1998. Acid Rock Drainage; Its Assessment, Prediction and Control. Short Course Presented to The United States Environmental Protection Agency, Region 10, Seattle, WA, October 14-15.

Robertson A. M. and Barton-Bridges J. P. 1988. Management options for the short- and long-term control of acid mine drainage. In: *Proceedings from Australian Mining Industry Council Environmental Workshop, Volume II, Darwin, September, 1988.* (e-mail arobertson@infomine.com for a copy of the paper)

Robertson A. M and Barton-Bridges J. P. 1990. Cost effective methods of long term acid mine drainage control from waste rock piles. GAC-MAC Conference, Vancouver, May, 1990. (e-mail arobertson@infomine.com for a copy of the paper)

Robertson, W. D., D. W. Blowes and C. J. Hanton-Fong. 1997. Sulfide oxidation related to water table depth at two Sudbury, Ontario tailings impoundments of differing physiography. In: *Proceedings of the Fourth International Conference on Acid Rock Drainage, May 31 - June 6, 1997, Vancouver, British Columbia, 621-629.*

Rose, A. W., 1975. The mode of occurrence of trace elements in soils and stream sediments applied to geochemical exploration, *In: Geochemical Exploration 1974*, pp. 691-705, Elsevier, Amsterdam.

Rose, A.W., and Daub, G.A., 1994, Simulated weathering of pyritic shale with added limestone and lime: U.S. Bureau of Mines Special Publication SP 06B, p. 334-340

Rose, A. W., Hawkes, H. E., and Webb, J. S., 1979, *Geochemistry in mineral exploration*: New York, Academic Press, 657 p.

Rose, A. W., Williams, E. G., and Parizek, R. R. 1983. Predicting potential for acid drainage from coal mines: University Park, Pennsylvania State University Earth and Mineral Sciences, v. 52, no. 4, p. 37-41.

Rose, A. W., and Cravotta, C. A., III. 1998. Geochemistry of coal mine drainage, *In: Brady, K. B. C., Smith, M. W., and Schueck, J., (eds.), Coal mine drainage prediction and pollution prevention in Pennsylvania: The Pennsylvania Department of Environmental Protection, chapter 1. (Disponible en <http://www.dep.state.pa.us/dep/deputate/minres/districts/cmdp/chap01.html>)*



Ross, G. J., Ivarson, K. C., and Miles, N.M. 1982. Microbial formation of basic ferric sulfates in laboratory systems and soils, in Kittrick, J.A., Fanning, D. S., and Hossner, L. R., (eds.) Acid sulfate weathering: Soil Science Society of America Special Publication 10, p.77-94.

Rowley M. V, Warkentin D. D, Sicotte V. 1997. Site demonstration of the biosulphide process at the former Britannia Mine. In: Proceedings of Fourth International Conference on Acid Rock Drainage, Vancouver, B.C., Canada, May 31-June 6, 1997.

Rowley M. V., Warkentin D. D., Sicotte V. 1997. Treatment of acidic drainage from the Britannia Mine with the biosulphide process - results of a 10m³ on-site pilot project. *13th Annual BIOMINET Meeting*, Ottawa, Ontario, Canada, January 1997.

Rowley M. V., Warkentin D. D., Yan V. T., and Piroshco B P. 1994. The biosulphide process: integrated biological/chemical acid mine drainage treatment - results of laboratory piloting. In: Proceedings of the International Land Reclamation and Mining Drainage Conference and the Third International Conference on the Abatement of Acid Mine Drainage, Pittsburgh, Pennsylvania, April 1994, pp 205-213.

Runnells, D. D., T. A. Shepard and E. E. Angino. 1992. Metals in water- Determining natural background concentrations in mineralized areas. *Environmental Science and Technology*, 26: 2316-2322.

Runnells, D. D., Shields, M. J., and Jones, R. L., 1997, Methodology for adequacy of sampling of mill tailings and mine waste rock, *In: Proceedings of Tailings and Mine Waste 97: Rotterdam, Balkema*, p. 561-563.

Runkel, R.L. and Kimball, B.A., 2002, Evaluating remedial alternatives for an acid mine drainage stream: Application of a reactive transport model: *Environmental Science and Technology*, 36(5), p.1093-1101.

Runkel, R.L., Bencala, K.E., Broshears, R.E., and Chapra, S.C., 1996, Reactive solute transport in streams 1. Development of an equilibrium-based model: *Water Resources Research*, v.32, p.409-418.

Runkel, R.L., Kimball, B.A., Walton-Day, K., and Verplank, P.L., 2005, Geochemistry of Red Mountain Creek, Colorado, under low flow-conditions, August 2002: US Geological Survey Scientific Investigations Report 2005-5101, 78 p.

Runkel, R.L., McKnight, D.M., Bencala, K.E., and Chapra, S.C., 1996, Reactive solute transport in streams 2. Simulation of a pH modification experiment: *Water Resources Research*, v.32, p.419-430.

S

Saaltink, M. W., Domènech, C., Ayora, C., & Carrera, J. 2002. Modelling the oxidation of sulphides in an unsaturated soil. *In* Younger, P.L., & Robins, N.S., (eds), *Mine Water Hydrogeology and Geochemistry*. Geological Society, London, Special Publication No. 198, pp 187 - 204.

Salomons, W., and Forstner, U. 1984. *Metals in the hydrocycle*: Berlin, Springer-Verlag, 349 p.



- Salomons W. 1995. Environmental impact of metals derived from mining activities: processes, predictions, prevention. *Journal of Geochemical Exploration*, 52:5-23.
- Sand, W. 1989. Ferric iron reduction by *Thiobacillus ferrooxidans* at extremely low pH-values: *Biogeochemistry*, v. 7, p. 195-201.
- Sand, W., K. Rohde, B. Sobotke and C. Zenneck. 1992. Evolution of *Leptospirillum ferrooxidans* for leaching. *Applied and Environmental Microbiology* 62: 3424-3431.
- Sanmugasunderam V, Branion R. M. R, and Duncan D. W. 1985. A growth model for the continuous microbiological leaching of a zinc sulfide concentrate by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Biotechnology and Bioengineering*, XXVII, pp 1173-1184.
- Sanmugasunderam V, Branion R M R, and Duncan D W. 1986. Two stage microbiological leaching, with and without recycle to the first stage, of a zinc sulfide concentrate by *Thiobacillus ferrooxidans*. *In: Fundamentals and Applied Biohydrometallurgy*. R W Lawrence, ed., Elsevier Science Publishers, Amsterdam, pp 263-275.
- Sasowsky, I. D., and White, W. B. 1993. Geochemistry of the Obey River Basin, north-central Tennessee--a case of acid mine water in a karst drainage system: *Journal of Hydrology*, v. 146, p. 29-48.
- Sasowsky, I. D., White, W. B., and Webb, J. A. 1995. Acid mine water in karst terranes--Geochemical considerations and field observations *in* Beck, B.F., ed., *Karst Geohazards--Engineering and environmental problems in karst terrane*: Rotterdam, A.A. Balkema, p. 241-247.
- Sato, Motoaki. 1960. Oxidation of sulfide ore bodies, 1. Geochemical environments in terms of Eh and pH: *Economic Geology*, v. 55, p. 928-961.
- Sauvé, S. 2002. Speciation of metals in soils, *In: Allen, H. E. (ed.), Bioavailability of Metals in Terrestrial Ecosystems: Importance of Partitioning for Bioavailability to Invertebrates, Microbes, and Plants*: Pensacola, FL, SETAC Press.
- Sawhney B. L. and Stilwell D. E. 1994. Dissolution and Elemental Analysis of Minerals, Soils and Environmental Samples. *In: J. E. Amonette y L. W Zelazny (eds.), Quantitative Methods in Soil Mineralogy*. Soil Science Society of America, Madison, WI, , pp. 48-82.
- Sawicki, J. A., Brown, D. A., and Beveridge, T. J. 1995. Microbial precipitation of siderite and protoferrihydrite in a biofilm: *The Canadian Mineralogist*, v. 33, p. 1-6. Seaker, E. M., 1991, Zinc, copper, cadmium, and lead in minespoil, water, and plants from reclaimed mine land amended with sewage sludge: *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 57-58, p. 849-859.
- Sencindiver, J. C. and Skousen, J. 1989. Reclamation Research at the West Virginia Agricultural & Forestry Experiment Station. *Green Lands*, 19(3): 18-20.
- Senkayi, A. L., Dixon, J. B, and Hossner, L. R., 1986, Todorokite, goethite, and hematite--alteration products of siderite in east Texas lignite overburden: *Soil Science*, v. 142, p. 36-42.



- Shacklette, H. T., and Boerngen, J. G. 1984. Element concentrations in soils and other surficial materials of the conterminous United States: U.S. Geological Survey Professional Paper 1270, 105 p.
- Schafer, W. M. 2000. Use of the net acid generation pH test for assessing risk of acid generation, in Proceedings of the Fifth International Conference on Acid Rock Drainage, May 20-23, 2000, Denver, Colorado, Society of Mining Engineering, Lakewood, Colo., p. 613-618.
- Schalscha, E. and I. Ahumada. 1998. Heavy metals in rivers and soils of Central Chile. Water Science Technology, 37(8): 251-255.
- Scheinost, A.C. and U. Schwertmann. 1999. Color Identification of Iron Oxides and Hydroxysulfates: Use and Limitations. Soil Sci. Soc. Am. J. 63: 1463-1471.
- Schemel, L. E., Kimball, B. A., and Bencala, K. E. 2000. Colloid formation and metal transport through two mixing zones affected by acid mine drainage near Silverton, Colorado. Applied Geochemistry, 15: 1003-1018.
- Schmiermund, R. L., and Drozd, M. A. 1997. Acid mine drainage and other mining-influenced waters (MIW), in Marcus, J.J., (ed.). Mining environmental handbook: London, Imperial College Press, Chapter 13, p. 599-617.
- Schonborn, W., and Hartmann, H. 1978. Bacterial leaching of metals from sewage sludge: European Journal of Applied Microbiology and Biotechnology, v. 5, p. 305-313.
- Schrenk, M. O., Edwards, K.J., Goodman, R. M., Hamers, R. J., and Banfield, J. F. 1998. Distribution of *Thiobacillus ferrooxidans* and *Leptospirillum ferrooxidans*: Implications for generation of acid mine drainage: Science, v. 279, p. 1519-1522.
- Schultz, L. A. 1995. Effects of municipal sewage sludge application in the neutralization of acid mine drainage, in the Kauffman Demonstration Project, Clearfield County, Pennsylvania: University Park Pennsylvania State University, B.S. thesis, 56 p.
- Schulze, D. G. 1981. Identification of soil iron oxides minerals by differential X-ray diffraction. Soil Science Society of America Journal 45, 437– 440.
- Schulze, D. G. 1994. Differential X-ray diffraction analysis of soil material. Quantitative methods in soil mineralogy, SSSA Miscellaneous, pp. 412–429.
- Schwertmann, U., Schulze, D. G., Murad, E. 1982. Identification of ferrihydrite in soils by dissolution kinetics, differential X-ray diffraction, and Mössbauer spectroscopy. Soil Science Society of America Journal 46, 869– 875.
- Schwertmann, U., Bigham, J. M., Murad, E. 1995. The first occurrence of schwertmannite in a natural stream environment. European Journal of Mineralogy 7, 547– 552.
- Schwertmann, U., Friedl, J., Stanjek, H. 1999. From Fe(III) ions to ferrihydrite and then to hematite. Journal of Colloid and Interface Science 209, 215– 223.



- Schzenk, M. O., K. J. Edwards, R. M. Goodman, R. J. Hamers and J. F. Banfield. 1998. Distribution of *Thiobacillus ferrooxidans* and *Leptospirillum ferrooxidans*: Implications for Generation of Acid Mine Drainage. *Science* 279: 1519-1522.
- Shaw, S. C., Groat, L. A., Jambor, J. L., Blowes, D. W., Hanton-Fong, C. J. and Stuparyk, R. A. 1996. Comparative Mineralogical Study of Base Metal Tailings With Various Sulfide Contents, Oxidized in Laboratory Column Oxidation and Field Lysimeter Studies. *Environmental Geology*, V. 33(2/3), p. 209-217.
- Shaw, S. C. and Jamieson, H. E. 1994. Attenuation of Metals by Secondary Minerals in Tailings from the Geco Mine, Ontario, Canada. In Geological Society of America Annual Meeting Program with Abstracts, Seattle, Washington, pp. 126.
- Shaw, S. C., Groat, L. A., Jambor, J. L., Blowes, D. W., Hanton-Fong, C. J. and Stuparyk, R. A. 1996. Mineralogical Study of Base Metal Tailings Subjected to Laboratory Column Oxidation and Field Lysimeter Studies. In Geological Association of Canada/Mineralogical Association of Canada Joint Annual Meeting Program with Abstracts, Winnipeg, MB, pp.85.
- Shelp G. S., Chesworth W and Spiers G. 1995. The amelioration of acid mine drainage by an *in situ* electrochemical method - I. Employing scrap iron as the sacrificial anode. *Applied Geochemistry*, 10, pp 705-713.
- Sherlock, E. J., Lawrence, R. W. and Poulin, R. 1994. The role of carbonate and silicate minerals in acid neutralization. Presented at the CIM District 6 Annual Meeting, Vancouver, B.C., October 12-14, 1994
- Sherlock E. J., Lawrence R. W. and Poulin R. 1995. On the neutralization of acid rock drainage by carbonate and silicate minerals. *Environmental Geology*, 25, pp 43-54.
- Shuttleworth, K. L., and Unz, R. F. 1988. A growth inhibition model for *Thiobacillus ferrooxidans*: U.S. Bureau of Mines Information Circular 9183, v. 1, p. 97-103.
- Silverman, M. P. 1967. Mechanism of Bacterial Pyrite Oxidation. *Journal of Bacteriology* 94 (4): 1046-1051.
- Silverman, M. P. 1972. Sulfide mineral oxidation--microbial, *In*: Fairbridge, R.W., (ed.) *The encyclopedia of geochemistry and environmental sciences*: New York, Van Nostrand Reinhold Co., *Encyclopedia of Earth Sciences Series IVa*, p. 1132-1134.
- Silverman M. P. and Lundgren D. G. 1959. Studies on the chemolithotrophic iron bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans*: An improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yields. *Journal of Bacteriology*, v. 77, pp 642-647.
- Singer, P.C., and Stumm, W. 1970a. Acid Mine Drainage: The Rate Determining Step. *Science*, 167, pp 1121 - 1123.
- Singer, P. C., and Stumm, W. 1970b, Oxygenation of ferrous iron: U.S. Department of the Interior, Federal Water Quality Administration (U.S. Environmental Protection Agency) Water Pollution Control Research Report 14010--067/69.



Sjoberg, E. L., and Rickard, D. T. 1983. The influence of experimental design on the rate of calcite dissolution: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 47, p. 2281-2285.

Sjoberg, E. L., and Rickard, D. T. 1984a. Temperature dependence of calcite dissolution kinetics between 1 and 62 degrees C at pH 2.7 to 8.4 in aqueous solutions: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 48, p. 485-493.

Sjoberg, E. L., and Rickard, D. T. 1984b. Calcite dissolution kinetics--surface speciation and the origin of the variable pH dependence: *Chemical Geology*, v. 42, p. 119-136.

Skougstad, M. W., Fishman, M. J., Friedman, L. C., Erdmann, D. E., and Duncan, S.S. 1979. Methods for the determination of inorganic substances in water and fluvial sediments: U.S. Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations TWRI 5-A1, 626 p.

Skousen, J. G. 1991. Anoxic limestone drains for acid mine drainage treatment: *Green Lands*, v. 21, no. 4, p. 30-35.

Skousen, J. G. 1997. Overview of passive systems for treating acid mine drainage: *Green Lands* vol. 27, no. 4, p. 34-44.

Skousen, J. G., and Ziemkiewicz, P. F. 1995. Acid mine drainage control and treatment: Morgantown, West Virginia University, 254 p.

Skousen, J. G., J. C. Sencindiver and R. M. Smith. 1987. A Review of Procedures for surface Mining and Reclamation in Areas with Acid-Producing Materials. WV Surface Mine Drainage Task Force, WVU Energy and Water Research Center and WV Mining and Reclamation Association. 39 p.

Skousen, J. G., J. Renton, H. Brown, P. Evans, B. Leavitt, K. Brady, L. Cohen and P. Ziemkiewicz. 1997. Neutralization potential of overburden samples containing siderite. *Journal of Environmental Quality*, 26: 673-681.

Skousen, J. G., Sencindiver, J. C., and Smith, R. M. 1987. A review of procedures for surface mining and reclamation in areas with acid-producing materials, *In: Proceedings 8th Annual Meeting West Virginia Surface Mine Drainage Task Force: Morgantown, W.Va., West Virginia University*, 39 p.

Skousen, J. G., J. Simmons and P. Ziemkiewicz. 2001. The Use of Acid-Base Accounting to Predict Post-mining Drainage Quality on West Virginia Surface Mines. *In: Proceedings of Eighteenth Annual Meeting of American Society for Surface Mining and Reclamation, June 2001, Albuquerque, NM.* pp. 437-447.

Smith, A. and Barton-Bridges, J. P. 1989. Some considerations in the prediction and control of acid mine drainage impact on groundwater in North America. *In: Proc. Groundwater and Mining Symposium, Johannesburg, RSA, August 1989.*

Smith, A. and Barton-Bridges, J. P. 1991. Considerations in the prediction and control of acid mine drainage impact from mining wastes on water resources utilization. *In: Proc. EPPIC '91 Conference Randburg, RSA, May 1991.*



Smith, E. E., Shumate, K. S., and Svanks, K. 1968. Sulfide to sulfate reaction studies: Second Symposium Coal Mine Drainage Research, Pittsburgh, PA, p. 1-11.

Smith, K. S. 1999. Metal sorption on mineral surfaces: an overview with examples relating to mineral deposits, in Plumlee, G.S., and Logsdon, M.J., eds., *The environmental geochemistry of mineral deposits, Part A: processes, techniques, and health issues*, Reviews in Economic Geology, vol. 6A: Littleton, Colorado, Society of Economic Geologists, Inc., p. 161-182.

Smith, K. S., and Huyck, H. L.O. 1999. An overview of the abundance, relative mobility, bioavailability, and human toxicity of metals, *In: Plumlee, G.S., and Logsdon, M.J., (eds.) The environmental geochemistry of mineral deposits, Part A: processes, techniques, and health issues*, Reviews in Economic Geology, vol. 6A: Littleton, Colorado, Society of Economic Geologists, Inc., p. 29-70.

Smith, K. S., C. A. Ramsey and P. L. Hageman. 2000. Sampling Strategy for the Rapid Screening of Mine-Waste Dumps on Abandoned Mine Lands. Proceedings from the Fifth International Conference on Acid Rock Drainage, Denver, Colorado, May 21-24, 2000. Society for Mining Metallurgy and Exploration, Inc., v. II, pp. 1453-1461.

Smith, R. M., Grube, W.E., Jr., Arkle, T., Jr. and Sobek, A. 1974. Mine spoil potential for soil and water quality. USEPA Report No. 670/2-74-070, 101 pp.

Smith, R. M., Sobek, A. A., Arkle, T., Jr., Sencindiver, J. C., and Freeman, J. R., 1975, Extensive overburden potentials for soil and water quality: U.S. Environmental Protection Agency Report EPA/600-2-76-184, 329 p.

Smith, R. M. and A. A. Sobek. 1978. Physical and Chemical Properties of Overburdens, Spoils, Wastes, and New Soils. *In: P. Sutton (ed.). Reclamation of Drastically Disturbed Lands*. American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin. pp. 149-172.

Sobek, A. A., Schuller, W. A, Freeman, J. R, and Smith, R. M. 1978. Field and laboratory methods applicable to overburden and minesoils. USEPA Report No. 600/2-78-054, 203 pp.

Sobek, A. A. , L. R. Hossner, D. L. Sorensen, P. J. Sullivan and D. F. Fransway. 1987. Acid-base potential and sulfur forms. *In: R. Dean Williams and G. E. Schuman (eds.). Reclaiming mine soils and overburden in the western United states: Analytic parameters and procedures*. Soil Conservation Society of America, Ankeny, Iowa. pp.233-258.

SOIL WORKING GROUP. 1998. *Texas Mineland Reclamation Monitoring Program Issues*. Texas Mining and Reclamation association and Railroad Commission of Texas. 71 p.

Sondag, F., 1981. Selective extraction procedures applied to geochemical prospecting in an area contaminated by old mine workings. *Journal of Geochemical Exploration* 15, 645–652.

Sopper W. E. 1993. Municipal sludge use in land reclamation: Boca Raton, Florida. Lewis Publishers, 163 pp.

Sopper, W. E., and Seaker.E. M. 1984. Strip mine reclamation with municipal sewage sludge: U.S. Environmental Protection Agency EPA-600/S2-84-035, 6 p.



Soregaroli, B. A. and Lawrence, R. W. 1997. Waste Rock Characterization at Dublin Gulch: A Case Study, Proc. 4th International Conference on Acid Rock Drainage, Vancouver, B.C., p.631-645 (e-mail brians@infomine.com for an electronic copy of the paper or presentation slides).

Soregaroli, B.A. and Lawrence, R. W. 1998. Update on Waste Characterization Studies, Proc. Mine Design, Operations and Closure Conference, Polson, Montana (e-mail brians@infomine.com for an electronic copy of the paper or presentation slides).

Southwick, P. L., Ernst, L. A, Tauriello, E. W., Parker, S. R, Mujumdar, R. B., Mujumdar, S. R., Clever, H. A., Waggoner, A. S. 1990. Cyanine dye labeling Reagents-Carboxymethylindocyanine Succinimidyl Esters. Cytometry 11:418-430.

Spotts, E. and Dollhopf, D.J. 1990. Evaluation of phosphate sources for control of acid production in coal overburden: U.S. Bureau of Mines, Mining Research Contract JO290002 Final Report, PB91-170159, 69 p.

Stanton, M. R. 2000. The role of wathering in trace metal redistributions in the May Day mine dump near Silverton, Colorado in Proceedings from the Fifth International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD2000), Denver, Colorado, May 21-24, 2000: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., v.II, p. 1501-1509.

Staples, L.W., 1972, Sulfides (with selenides, tellurides, arsenides, antimonides), *In*: Fairbridge, R. W., (ed), The encycl opeidia of geochemistry and environmental sciences: New York, Van Nostrand Reinhold Co., Encyclopedia of Earth Sciences Series IVa, p. 1129-1132.

St-Arnaud L. 1996. Progress in the management of sulphide mine wastes and acidic effluents. CIM Bulletin, 56, No.999, pp 41-42.

Steffen, Robertson and Kirsten (B.C.) Inc., in association with Norecol Environmental Consultants and Gormley Process Engineering. 1989. Draft acid rock drainage technical guide, vols. 1 and 2. ISBN 0-7718-8893-7. Prepared for the British Columbia Acid Mine Drainage Task Force. BiTech Publishers, Richmond, British Columbia, Canada.

Steffen, Robertson and Kirsten (B.C.), Inc. 1992. Mine rock guidelines: Design and control of drainage water quality. Prepared for Saskatchewan Environment and Public Safety, Mines Pollution Control Branch, Prince Albert, Saskatchewan, Canada. Report No. 93301.

Sterner, P. L., Skousen, J. G., and Donovan, J. J. 1998. Geochemistry of laboratory anoxic limestone drains, in Proceedings of the 1998 National Meeting of the American Society for Surface Mining and Reclamation: Princeton, W.V., American Society for Surface Mining and Reclamation, p. 214-234.

Stevens, C. J., Dugan, P. R., and Tuovinen, O. H., 1986, Acetylene reduction (nitrogen fixation) by *Thiobacillus ferrooxidans*: Biotechnology and Applied Biochemistry, v. 8, p. 351-359.

Stilweel, D. E. 1993. Elemental analysis of composted sources separated municipal solid waste. Compost Sci. Util., 1: 23-33.



- Stollenwerk, K.G., 1994, Geochemical interactions between constituents in acidic groundwater and alluvium in an aquifer near Globe, Arizona: *Applied Geochemistry*, v. 9, no. 4, p. 353--369.
- Straszheim, W. E., and Greer, R. T. 1990. Insights on pyritic sulfur in coal from automated image analysis, in Markuszewski, R., and Wheelock, T.D., eds., *Processing and utilization of high-sulfur coals III*: Amsterdam, Elsevier Science Publishers, p. 11-19.
- Strömberg, B. 1997. Weathering kinetics of sulphidic mining waste, Ph.D. Thesis, 12-May 1997, Inorg. Chem., KTH, Stockholm, Sweden,
- Strömberg, B. and Banwart, S. 1994. Kinetic modelling of geochemical processes at Aitik mining waste rock site in northern Sweden. *Applied Geochemistry*. v. 9, p. 583-595.
- Struhsacker D W. 1995. The importance of waste characterization in effective environmental planning, project design and reclamation. In: *New Remediation Technology in the Changing Environmental Arena* (eds Scheiner B J, Chatwin T D, El-Shall H, Kawatra S K and Torma A E), pp 19-25, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Littleton, Colorado.
- Stumm, W., and Morgan, J. J. 1981. *Aquatic chemistry--an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters* (2nd): New York, John Wiley and Sons, 780 p.
- Stumm, W., Sulzberger, B. 1992. The cycling of iron in natural environments: considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 3233– 30257.
- Stumm, W., and Morgan, J. J. 1996. *Aquatic chemistry--chemical equilibria and rates in natural waters* (3rd): New York, Wiley-Interscience, 1022 p.
- Sturm, J. W., Freeman, J. R., and Smith, R. M. 1984. Overburden analysis by acid-base accounting: *Symposium on Overburden Analysis as Applied to Surface Mining*, Dubois, Pa., p. 20.
- Sullivan P. . and Yelton J. L. 1988. An evaluation of trace element release associated with acid mine drainage. *Environ. Geol. Sci.*, 12(3), pp 181-186.
- Suter, D., Banwart, S., Stumm, W. 1991. The dissolution of hydrous iron (III) oxides by reductive mechanisms. *Langmuir* 7, 809– 813.
- Sutton, J. A. and Corrick, J. D. 1961. *Bacteria in Mining and Metallurgy: Leaching Selected Ores and Minerals; Experiments with Thiobacillus thiooxidans*. Bureau of Mines Report of Investigation 5839, 1961, 16 pp.
- Sutton, J. A. and Corrick, J. D. 1963. Microbial Leaching of Copper Minerals. *Mining Engineering*, June 1963, pp. 37-40.
- Sutton, J. A. and Corrick, J. D., 1964, *Leaching Copper Sulfide Minerals with Selected Autotrophic Bacteria*. Bureau of Mines Report of Investigation 6423, 23 pp.



Sutton, J. A., and Corrick, J. D., 1961, Possible uses for Bacteria in Metallurgical Operations. Bureau of Mines Inf. Circ. 8003, 1961, 12 pp.

Suzuki, I., Lizama, H.M., and Tackaberry, P..D. 1989. Competitive inhibition of ferrous iron oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans* by increasing concentrations of cells: Applied and Environmental Microbiology, v. 5, no. 5, p. 1117-1121.

Schwertmann, U. and Cornell, R. M. 1991. Iron oxides in the laboratory. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 137 p.

Schwertmann, U., Bigham, J. M. and Murad, E. 1995. The first occurrence of schwertmannite in a natural stream environment. European Journal of Mineralogy, v. 7, p. 547-552.

Schwertmann, U., Friedl, J., and Stanjek, H. 1999. From Fe(III) ions to ferrihydrite and then to hematite. Journal of Colloid and Interface Science, v. 209, p. 215-223.

T

Taberham J. and Cambridge M. 1994. Developing treatment strategies for the Wheal Jane acidic minewater. In: Managing Abandoned Mine Effluents & Discharges, Conference organised by IBC International (London, UK), Thursday, 30th September 1994.

Tamura, H., Goto, K., and Nagayama, M. 1976. The effect of ferric hydroxide in the oxygenation of ferrous ions in neutral solutions: Corrosion Science, v. 16, p. 197-207.

Tasse, N., Germain, M. D., and Bergeron, M. 1994. Composition of interstitial gases in wood chips deposited on reactive mine tailings--consequences for their use as an oxygen barrier, in Alpers C.N., and Blowes, D.W., eds., Environmental geochemistry of sulfide oxidation: Washington, D.C. American Chemical Society Symposium Series 550, p. 631-644.

Taylor B. E., Wheeler M. C. and Nordstrom D. K. 1984. Stable isotope geochemistry of acid mine drainage: Experimental oxidation of pyrite. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 48: 2,669-2,678.

Taylor, B. E., and Wheeler, M.C. 1994. Sulfur- and oxygen-isotope geochemistry of acid mine drainage in the western United States, In: Alpers C.N., and Blowes, D.W., eds., Environmental geochemistry of sulfide oxidation: Washington, D.C. American Chemical Society Symposium Series 550, p. 481-514.

Taylor, E. M., Jr., and Schumam, G. E. 1988. Fly ash and lime amendment of acidic coal spoil to aid revegetation: Journal of Environmental Quality, v. 17, p. 120-124.

Taylor, R. M., and Schwertmann, U. 1978 The influence of aluminum on iron oxides. Part I. The influence of Al on Fe oxide formation from the Fe(II) system: Clays and Clay Minerals, v. 26, p. 373-383.

Temple K. L. and Colmer A. R. 1951. The autotrophic oxidation of iron by a new bacterium, *Thiobacillus ferrooxidans*. Journal of Bacteriology, v. 62, pp 605-611.



Tessier, A., Campbell, P. G. C., Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51, 844–851.

Thompson L. C. 1996. Cyanide biotreatment and metal biomineralization in spent ore process solutions. In: *Managing Environmental Problems at Inactive and Abandoned Metals Mine Sites*, EPA Seminar Publication no. EPA/625/R-95/007, October 1996, pp 30-53.

To, T. B., Nordstrom, D. K., Cunningham, K. M., Ball, J. W., and McCleskey, R.B. 1999. New method for the direct determination of dissolved Fe(III) concentration in acid mine waters: *Environmental Science and Technology*, v. 33, p. 807-813.

Torma A. E, Walden C. C, Duncan D. W., and Branion R. M. R. 1972. The effect of carbon dioxide and particle surface area on the microbiological leaching of a zinc sulfide concentrate. *Biotechn. and Bioeng.* (15), pp 777-786.

Tuovinen, O.H. 1990. Biological fundamentals of mineral leaching processes, *In: Ehrlich, H.L., and Brierley, C.L., eds., Microbial mineral recovery: New York, McGraw-Hill, p. 55-77.*

Tuovinen, O.H., Panda, F.A., and Tsuchiya, H.M. 1979. Nitrogen requirement of iron-oxidizing *Thiobacilli* for acidic ferric sulfate regeneration: *Applied and Environmental Microbiology*, v. 37, p. 954-958.

Tuttle J. H., Dugan P. R. and Randalls C. I. 1969. Microbial sulfate reduction and its potential utility as an acid mine water pollution abatement procedure. *Appl. Microbiol.* 17(2), pp 297-302.

U

Unz, R. F., Olem, H., and Wichlacz, P. L. 1979. Microbiological ferrous iron oxidation in acid mine drainage: *Process Biochemistry*, v. 14, no. 6, p. 3-7.

Ure, A. M. 1990. Methods of analysis for heavy metals in soils. *In: Alloway, B.J. (ed.) Heavy Metals in Soils.* Blackie, Glasgow, pp. 40-80.

Urrutia, M. M., E. García Rodeja y F. Macías. 1992. Sulfide Oxidation in Coal-Mine Dumps: Laboratory Measurement of Acidifying potential with H₂O₂ and Its Application to Characterize Spoil Materials. *Environmental Management*, Vol. 16, No. 1, pp. 81-89.

US Bureau of Mines. 1994. Proceedings of the International Land Reclamation and Mining Drainage Conference and Third International Conference on the Abatement of Acid Mine Drainage, Pittsburgh, Pennsylvania, April 1994. Special Publication 06A-94. Four volumes.

USEPA, 1983, EPA design manual--Neutralization of acid mine drainage: U.S. Environmental Protection Agency, EPA-600/2-83-001.

USEPA. 1994a. Innovative Methods of Managing Environmental Releases at Mine Sites. US Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste, Special Wastes Branch (Washington DC), OSW Doc. 530-R-94-012, April 1994.



USEPA. 1994b. Acid Mine Drainage Prediction. US Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste, Special Wastes Branch (Washington DC), EPA 530-R-94-036, December 1994.

USEPA. 1994c. Test methods for evaluation of solid wastes, physical/chemical methods, SW-846 (3rd): U.S. Government Printing Office, 40 CFR 260-270, method 3051/6010.

USEPA. 1996. Managing Environmental Problems at Inactive and Abandoned Metals Mine Sites. EPA Seminar Publication no. EPA/625/R-95/007, October 1996.

USEPA. 2002. Development of a Framework for Metals Assessment and Guidance for Characterizing and Ranking Metals. EPA/630/P-02/003A, June 2002, Draft Action Plan.

USEPA. 2002. National Recommended Water Quality Criteria, Office of Water, Washington, DC, EPA/822/R/02/047, November 2002.

V

Van Breemen, N. 1982. Genesis, morphology, and classification of acid sulfate soils in coastal plains, in Kittrick, J. A., Fanning, D. S., and Hossner, L. R., (eds.). Acid sulfate weathering: Soil Science Society of America Special Publication 10. Madison, WI. pp. 95-108.

Van Geen, A., Adkins, J. F., Boyle, E.A., Nelson, C. H., Palanques, A. 1997. A 120 year record of widespread contamination from mining of the Iberian Pyrite Belt. *Geology*, 25, pp. 291-294.

Van Geen, A., Takesue, R. and Chase, Z. 1999. Acid mine tailings in Southern Spain. *The Science of the Total Environment*, 242: 221-229.

Van Ryssen, R., Alam, M., Goeyens, L., Baeyens, W. 1998. The use of flux-corer experiments in the determination of heavy metal re-distribution in and of potential leaching from the sediments. *Water Science and Technology* 37, (6-7), 283-290.

Van Zyl D. 1996. Understanding the reasons for environmental problems from inactive mine sites. In: Managing Environmental Problems at Inactive and Abandoned Metals Mine Sites, USEPA Seminar Publication No. EPA/625/R-95/007, October 1996, pp 4 – 7

W

Waddell, R. K., Jr. 1978. Evaluation of a surficial application of limestone and flue dust in the abatement of acidic drainage--Jonathon Run drainage basin at Interstate 80, Centre County, Pennsylvania: University Park, Pennsylvania State University, Ph.D. thesis, 301 p.

Waddell, R. K., Jr., Parizek, R. R., and Buss, D. R. 1980. The application of limestone and lime dust in the abatement of acidic drainage in Centre County, Pennsylvania: Pennsylvania Department of Transportation Research Project 73-9 Final Report FHWA/PA-80/011, 222 p.

Wakao, N., Mishina, M., Sakurai, Y., and Shiota, H. 1983. Bacterial pyrite oxidation II. The effect of various organic substances on release of iron from pyrite by *Thiobacillus ferrooxidans*: *Journal of General Applied Microbiology*, v. 29, p. 177-185.



- Walder, I. and Schuster, P. 1998. Acid Rock Drainage. *In*: SARB Consulting, Inc. Environmental geochemistry of ore deposits and mining activities. Short course Notes, Albuquerque, New Mexico,
- Walton-Day, K., Rossi, F. J., Gerner, L. J., Evans, J. B., Yager, T. J., Ranville, J. F., and Smith, K. S., 2000. Effects of fluvial tailings deposits on soils and surface- and ground-water quality, and implications for remediation--Upper Arkansas River, Colorado, 1992-1996: U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4273, 100 p.
- Wang W, Xu Z and Finch J. 1996. Fundamental study of an ambient temperature ferrite process in the treatment of acid mine drainage. *Environmental Science & Technology*, 30(8), pp 2604-2608.
- Wang W. 1983. The determination of acid reactive sulfide. *Environment International*, 9, pp 129-133.
- Wanner, U., and Egli, T. 1990. Dynamics of microbial growth and cell composition in batch culture: *FEMS Microbiology Reviews*, v. 75, p. 19- 44.
- Wanty, R. B., Berger, B. R., and Plumlee, G. S., 1999, Environmental models of mineral deposits; A state of the art: *Geologica Hungarica, Serie Geologica*, v. 24, p. 97-106.
- Watzlaf, G. R. 1988. Chemical inhibition of iron-oxidizing bacteria in waste rock and sulfide tailings and effect on water quality: U.S. Bureau of Mines Information Circular 9183, v. 1, p. 109-116.
- Watzlaf, G. R. 1992 Pyrite oxidation in coal waste under water saturated and unsaturated conditions, in *Proceedings of the 1992 National Meeting of the American Society for Surface Mining and Reclamation*: Princeton, W.V., American Society for Surface Mining and Reclamation, p. 191-205.
- Watzlaf, G. R., and Hedin, R. S. 1993. A method for predicting the alkalinity generated by anoxic limestone drains, in *Proceedings 14th Annual Meeting West Virginia Surface Mine Drainage Task Force*: Morgantown, W.Va., West Virginia University, 12 p.
- Watzlaf, G. R., Nairn, R. W., Hedin, R. S., Cooper, A. R., and Borek, S. L. 1992. A laboratory investigation of the effect of Fe⁺², Fe⁺³, and Al⁺³ on the performance of anoxic limestone drains (abs), in *Proceedings 13th Annual Meeting West Virginia Surface Mine Drainage Task Force*: Morgantown, W.Va., West Virginia University.
- Waybrant, K. R., Blowes, D. W. and C. J. Ptacek. 1995. Selection of reactive mixtures for the prevention of acid mine drainage using porous reactive walls. *Sudbury '95, Mining and the Environment*, 945-953, CANMET, Ottawa, Canada.
- Waybrant, K. R., Blowes, D. W., Ptacek, C. J., and S. G. Benner. 1997. A geochemical and mineralogical investigation of porous reactive walls for the prevention of acid mine drainage. *In*: *Proceedings of the Fourth International Conference on Acid Rock Drainage*, May 31 - June 6, 1997, Vancouver, British Columbia, 1643-1658.



- Webster, J. G., Swedlund, P. J., and Webster, K. S. 1998. Trace metal adsorption onto an acid mine drainage iron(III) oxy-hydroxy sulfate: *Environmental Science & Technology*, v. 32, no. 10, p. 1361-1368.
- WDEQ. 1994. Guideline No. 1: Topsoil and Overburden. Wyoming Department of Environmental Quality. Land Quality Division. Unpublished Document. 43 p.
- Western Governors Association. 1996. Final Report of Abandoned Mine Waste Working Group, Prepared for Federal Advisory Committee To Develop On-site Innovative Technologies (DOIT). Western Governors Association, Denver, CO.
- Wetzel, K. L. and S. A. Hoffman, 1989. Distribution of water-quality characteristics that may indicate the presence of acid mine drainage in the Eastern Coal Province of the United States. USGS Atlas HA-705.
- White III, W. W. , K. A. Lapakko, and R. L. Cox. 1997. Effects of protocol variables and sample mineralogy on static-test NP. p. 188-233. In: Proceedings of the Eleventh Annual Conference of the Society of Mineral Analysts, April 7-10, 1997, Elko, NV.
- White III, W. W. and T. H. Jeffers. 1994. Chemical predictive modelling of acid mine drainage from metallic sulfide-bearing waste rock. p. 608-630. In: Proceedings of American Chemical Society Symposium Series 550.
- White, A. F., Peterson, M. L., and Solbau, R. D., 1990, Measurement and interpretation of low levels of dissolved oxygen in ground water: *Ground Water*, v. 28, p. 584-590.
- White, J. R., Gubala, C. P., Fry, B., Owen, J., and Mitchell, M. J., 1989, Sediment biogeochemistry of iron and sulfur in an acidic lake: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 53, p. 2547-2559.
- Whitesell, L.B., Jr., Huddleston, R.L., and Allred, R.C. 1971. Microbiological treatment of acid mine drainage waters: Environmental Protection Agency, Water Pollution Control Research Series 14010 ENW 09/71, 78 p.
- Whitmire, D.L. 1995. Geochemical evaluation of alkaline addition and sewage sludge addition methods for preventing acid mine drainage using controlled field experiments, Clearfield County, Pennsylvania: University Park, Pennsylvania State University, B.S. thesis, 100 p.
- Whittemore, D.O., and Langmuir, Donald, 1975, The solubility of ferric oxyhydroxides in natural waters: *Ground Water*, v. 13, p. 360-365.
- Wilchlacz, P. L., and Unz, R. F. 1981. Acidophilic, heterotrophic bacteria of acid mine waters: *Applied and Environmental Microbiology*, v. 41, p. 1254-1261.
- Wilson, M. A., Burt, R., Lynn, W. C. and Klameth, L. C. 1997. Total elemental analysis digestion method evaluation on soils and clays. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 28: 407-426.
- Williams, E. G., Rose, A. W., Parizek, R. R., and Waters, S. A., 1982, Factors controlling the generation of acid mine drainage: University Park, Pennsylvania State University, Pennsylvania Mining and Mineral Resources Institute, Final Report to U.S. Bureau of Mines, 256 p.



Williams, J. H., and Pattison, K. L. 1987. Effect of recharge on ground-water quality in pyritic mine spoil, northern Appalachian Coal Basin (abs.): Geological Society of America Abstracts with Programs 1987, v. 19, p. 65.

Williamson, M. A., and Rimstidt, J. D. 1994. The kinetics and electrochemical rate determining step of aqueous pyrite oxidation: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 58, p. 5443-5454.

Winkler, S. Wildeman, T. R., Robinson, R., and J. Herron. 1999. A concise method for mine soil analysis, in Proceedings of 16th Annual Meeting of American Society for Surface Mining and Reclamation: pp. 236-244.

Winland, R. L., Traina, S. J., and Bigham, J. M. 1991. Chemical composition of ochreous precipitates from Ohio coal mine drainage. *Journal of Environmental Quality*, 20, 452-460.

Wimpenny, J. W. T. 1992. Microbial systems: patterns in time and space. *Adv Microb Ecol* 12, 469-522.

Woese, C. R. 1987. Bacterial evolution. *Microbiol. Rev.* 51: 221-271.

Wood, C. R., 1996. Water quality of large discharges from mines in the anthracite region of eastern Pennsylvania: U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 95-4243, 69 p.

Wood, W. W. 1976. Guidelines for the collection and field analysis of ground-water samples for selected unstable constituents: U.S. Geological Survey Techniques of Water Resources Investigations, Book 1, Chapter D2, 24 p.

Wunderly, M. D., Blowes, D. W., Frind, E. O. and Ptacek, C. J. 1996. Sulfide mineral oxidation and subsequent reactive transport of oxidation products in mine tailings impoundments: A numerical model. *Water Resources Research*, 32(10): 3173-3187.

X

Y

Younger, P. L. 1997. The longevity of minewater pollution: a basis for decision-making. *Science of the Total Environment*, 194/195, pp 457 - 466.

Younger, P. L., 1997, Coalfield abandonment: Geochemical processes and hydrochemical products. *In: K. Nicholson (ed.), The Environmental Geochemistry of Energy Resources. Soc. Environ. Geochem. Health. MacGregor Science, Aberdeen.*

Younger, P. L. 2000. Holistic remedial strategies for short- and long-term water pollution from abandoned mines. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy (Section A: Mining Technology)*, 109 p. A210 - A218.

Younger, P. L. 2005. Procesos geoquímicos claves en la acidificación de suelos y aguas en zonas mineras. *En: Acidificación de suelos y aguas. Problemas y soluciones. Serie Medio Ambiente nº 7. IGME. Madrid. pp. 31-36.*



Younger, P. L., Banwart, S. A., & Hedin, R. 2002. *Mine Water: Hydrology, Pollution, Remediation*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. 464 p.

Younger, P.L., and Robins, N.S. (eds.) 2002. *Mine water hydrogeology and geochemistry*, Geological Society Special Publication No. 198: London, The Geological Society, 396p. (http://bookstore.aapg.org/detail.html?cat_no=678&ticket=8385351905148930&uniqueid=200305061735)

Yu, J-Y. and B. Heo. 2001. Dilution and removal of dissolved metals from acid mine drainage along Imgok creek, Korea. *Appl. Geochem.* 16: 1041-1053.

Yu, J-Y., B. Heo and H-W. Chang. 1998. Stability of schwertmannite and ferrihydrite in stream waters of Imgok and Osheep Creek polluted by acid mine drainage. *Goldschmidt Conference Proceedings 1998*, pp. 1675-1677.

Z

Zachara, J. M., Cowan, C. E., and Resch, C. T. 1991. Sorption of divalent metals on calcite: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 55, p. 1549-1562.

Zachara, J.M., Kittrick, J.A., Dake, L.S., and Harsh, J.B. 1989. Solubility and surface spectroscopy of zinc precipitates on calcite: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 53, p. 9-19.

Zajic, J. E., 1969, *Microbial biogeochemistry*: New York, Academic Press, 345 p.

Zerella, P. J., Randolph, A. D., and Headington, T..A. 1984. Kinetics of the jarosite/hematite crystal transition in a size classified crystallizer, *in* Osseo-Asare, K., and Miller, J. D., (eds.). *Hydrometallurgy research, development, and plant practice*: New York, AIME, p. 807-821.

Ziemkiewicz P. F. and Meek F A. 1994. Long term behaviour of acid forming rock: results of 11-year field studies. In: *Proceedings of the International Land Reclamation and Mining Drainage Conference and the Third International Conference on the Abatement of Acid Mine Drainage*, Pittsburgh, Pennsylvania, April 1994, pp 49-56.

Ziemkiewicz P. F., Skousen J. G., Brant D. L., Sterner P. L., and Lovett R. J. 1997. Acid mine drainage treatment with armored limestone in open limestone channels. *Journal of Environmental Quality* 26, 1017-1024.
