

Tratamientos pasivos de drenajes ácidos de mina: estado actual y perspectivas de futuro

E. López Pamo⁽¹⁾, O. Aduvire⁽²⁾ y D. Baretino⁽¹⁾

(1) Instituto Geológico y Minero de España. Ríos Rosas, 23. 28003 Madrid.
E-mail: e.lopez@igme.es

(2) ETSI de Minas (Universidad Politécnica de Madrid). Ríos Rosas, 21. 28003 Madrid.

RESUMEN

Los drenajes ácidos de antiguas explotaciones de carbón y minería metálica son una de las principales fuentes de contaminación de las aguas superficiales y subterráneas en el mundo.

Debido a que este problema puede persistir durante décadas e incluso cientos de años una vez finalizado el ciclo productivo, existe la necesidad de aplicar tecnologías basadas en sistemas de tratamiento pasivo de probada eficacia y de bajo coste de operación y mantenimiento respecto a los procesos de tratamiento activo.

Los métodos de tratamiento pasivo se basan en los mismos procesos físicos, químicos y biológicos que tienen lugar en los humedales naturales (*wetlands*), en donde se modifican las condiciones de Eh y pH de los drenajes de mina, de forma que se favorezca la formación de especies insolubles y la retención de cationes metálicos.

En este trabajo se hace una revisión bibliográfica de las últimas innovaciones tecnológicas alcanzadas en el tratamiento pasivo de drenajes ácidos de mina. También se estudian los resultados obtenidos en las diversas experiencias de laboratorio y de campo a nivel mundial, con el fin de dar las pautas necesarias para su dimensionamiento y una correcta elección del método de tratamiento.

Palabras clave: barreras reactivas permeables, drenaje ácido de mina, humedales construidos, tratamientos pasivos

Passive treatment of acid mine drainage: present status and the future perspectives

ABSTRACT

Acid drainage from old coal mines and metal mining is a major source of underground and surface water contamination in the world.

Since this problem can persist for centuries after mine abandonment, it is necessary to apply methods based on passive treatment systems of proven efficiency and lower cost of operation and maintenance than those based on active treatment processes.

Passive treatment methods are based on the same physical, chemical and biological processes that take place in natural wetlands, where the Eh and pH conditions of mine drainages are modified in order to favour the formation of insoluble species and the retention of metallic cations.

This article reviews the last publications on technology innovations in the passive treatment of acid mine drainage. Results obtained from laboratory and field research work at a worldwide scale are analyzed to set up the criteria for the method design and best choice of treatment.

Key words: acid mine drainage, constructed wetlands, passive treatment, permeable reactive barriers

Introducción

Los drenajes ácidos de mina, contienen una gran cantidad de sólidos en suspensión y un alto contenido en sulfato y metales disueltos (Fe, Al, Mn, Zn, Cu, Pb, etc.), alcanzando sus concentraciones las decenas y centenas de miligramos por litro. Estos elementos en

esas concentraciones son nocivos para la actividad biológica, contaminan los cauces, y además esas aguas pueden llegar a dañar la estructura y la cimentación de construcciones.

Debido al enorme coste que supone su tratamiento en depuradoras convencionales por el dilatado tiempo que perdura el fenómeno de generación de

aguas ácidas, en antiguas zonas mineras generalmente se ha ido agravando la situación, siendo necesario buscar una solución a este problema. Una alternativa al tratamiento convencional de los drenajes ácidos de mina, tanto si las instalaciones se encuentran en operación o en abandono, lo constituyen los métodos de tratamiento pasivo, debido a su bajo coste de construcción, fácil operación y mantenimiento, y buena eficiencia en el tratamiento de aguas ácidas.

Los métodos de tratamiento pasivo más utilizados son los humedales artificiales (aerobios o anaerobios), los drenajes anóxicos calizos, los sistemas de producción de alcalinidad, y cuando el problema se manifiesta en aguas subterráneas, las barreras reactivas permeables. El objetivo principal en todos ellos es la supresión de la acidez, la precipitación de los metales pesados y la eliminación de los sólidos en suspensión. Para ello actúan cambiando las condiciones de Eh y pH del influente de forma que se favorezca la formación de especies insolubles que precipiten y retengan la carga contaminante.

Por lo general, en los sistemas pasivos se recurre al uso de material alcalino para neutralizar la acidez, a substratos orgánicos para crear ambientes reductores y al empleo de bacterias para catalizar las reacciones y acelerar los procesos que forman precipitados. En el diseño y la configuración del tratamiento se debe asegurar una buena circulación y distribución del influente dentro del sistema, con el fin de maximizar el tiempo de contacto entre el flujo de agua contaminada con los elementos y materiales que componen cada dispositivo de tratamiento.

Problemática de los drenajes ácidos de mina

Muchos autores describen como aguas ácidas de mina a los drenajes con un pH comprendido entre 2 y 4, y altos contenidos de metales disueltos. En relación a estos drenajes ácidos existen informes sobre la mortandad de peces y crustáceos de ríos, afecciones al ganado, y destrucción de cultivos y riberas; siempre asociado a una coloración ocre-amarillenta de los lechos de ríos y lagos afectados, y un incremento de la turbiedad de las aguas. La contaminación que producen los drenajes ácidos de mina ha sido profusamente descrita por numerosos investigadores (Nordstrom y Alpers, 1999; Morin y Hutt, 2001; Mills, 1995).

El alcance y la magnitud de este fenómeno también han sido objeto de atención por parte de diversos organismos y autores. En 1985 la USEPA (United States Environmental Protection Agency) estimó que

en Estados Unidos existían cerca de 5×10^{10} toneladas de residuos mineros con altos contenidos de metales pesados con riesgo de producir drenajes ácidos, y que cada año se venían generando más de 10^9 toneladas de estériles de mina y residuos de plantas de beneficio que deberían ser tratados para que no generen aguas ácidas.

De igual forma, en 1994, la USEPA en el Documento Técnico *Acid Mine Drainage Prediction*, incluye información del U.S. Forest Service (1993) en donde se estimaba que en el Oeste de Estados Unidos existían entre 20.000 a 50.000 minas que estaban generando drenajes ácidos que afectaban y contaminaban de 8.000 a 16.000 km de riberas de ríos con metales como cadmio, cobre, plata, cinc y arsénico. Este documento también hace referencia a un informe de Kim *et al.* (1982) donde se describe que en el Este de los Estados Unidos existen más de 7.000 km de cursos de aguas superficiales afectados por drenajes ácidos de minas de carbón, cuyo tratamiento es muy costoso y de gran dificultad.

En la última *International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD 2000)*, el U.S. Department of the Interior informó que en su Programa de Clausura de Minas tienen localizadas más de 100.000 zonas mineras en estado de abandono con problemas de aguas ácidas, en el mismo evento Canty informa que existen cerca de 16.000 km de ríos y 117 km² de embalses afectados por drenajes ácidos. En el año 2000 la USEPA llega a estimar la existencia de más de 4.400 km² de zonas abandonadas por minas de carbón, 15.625 km de cauces de ríos contaminados por drenajes ácidos, 66 km² de escombreras peligrosas y 3,5 km² de presas inestables.

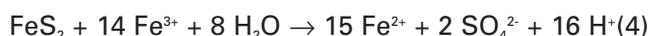
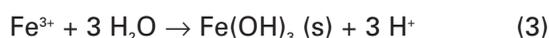
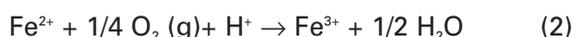
Este panorama de las aguas ácidas descrito para Norteamérica es extrapolable al resto de países con cierta actividad minera (Reino Unido (Younger, 1997), Canadá (Morin y Hutt, 2001), Australia (Environment Australia, 1997), etc.), de ahí la necesidad de buscar soluciones de fácil aplicación y de bajo coste para reducir esta contaminación, con el fin de salvaguardar el recurso hídrico y el medio físico en el que habitamos.

Generación de aguas ácidas

Nordstrom y Alpers (1999) describen el proceso de oxidación de la pirita como el principal responsable de la formación de aguas ácidas; esta oxidación se ve favorecida en áreas mineras debido a la facilidad con la que el aire entra en contacto con los sulfuros -a través de las labores mineras de acceso y por los poros existentes en las pilas de estériles y residuos- así

como al incremento de la superficie de contacto de las partículas. Dichos autores consideran que los factores que más afectan a la generación ácida son el volumen, la concentración, el tamaño de grano y la distribución espacial de la pirita.

Las reacciones que intervienen en la oxidación de la pirita pueden ser representadas por las siguientes cuatro ecuaciones (Skousen *et al.*, 1998; Nordstrom y Alpers, 1999; Mills, 1999; USEPA, 1996 y 2000; entre otros).



En la reacción de oxidación de la pirita (1) se produce Fe^{2+} , SO_4^{2-} e H^+ . Esta reacción provoca un incremento en el total de sólidos disueltos y un aumento de la acidez, que irá asociado a una disminución del pH, a menos que sea neutralizada la acidez generada. Si el ambiente circundante es lo suficientemente oxidante, entonces muchos iones ferrosos se oxidarán a iones férricos (etapa 2). Por lo general, por encima de un pH alrededor de 3, el ion férrico formado precipita mediante hidrólisis como hidróxido (3), disminuyendo por tanto el Fe^{3+} en solución, mientras que el pH baja simultáneamente. Por último, algunos cationes férricos (Fe^{3+}) que se mantienen en solución, pueden seguir oxidando adicionalmente a la pirita y formar Fe^{2+} , SO_4^{2-} y H^+ (4).

Cinéticamente, la oxidación de la pirita (1) en un principio es un proceso lento, que acaba con el hierro liberado precipitado como hidróxido (3) al ser todavía relativamente alto el pH. Progresivamente la capacidad neutralizadora del medio va disminuyendo, y al alcanzar el pH el valor de 3,5 ya deja de formarse el hidróxido y la actividad del Fe^{3+} en solución se incrementa. A este pH, además, las bacterias catalizan y aceleran la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} (2) en varios órdenes de magnitud. Es entonces cuando la reacción (4) de oxidación de la pirita por el Fe^{3+} empieza a tener lugar, siendo la causa de la rápida oxidación de la pirita a pH ácido.

La geoquímica de las aguas ácidas de mina es un fenómeno complejo al haber diversos procesos físicos, químicos y biológicos jugando un papel importante en la producción, liberación, movilidad y atenuación de los contaminantes. En el trabajo de Nordstrom y Alpers (1999) se presenta una relación exhaustiva de procesos específicos que se han estudiado y se ha comprobado que contribuyen en su

conjunto en la geoquímica de las aguas ácidas de mina, estos procesos son los siguientes: 1) la oxidación de la pirita, 2) la oxidación de otros sulfuros, 3) la oxidación e hidrólisis del hierro disuelto y otros metales, 4) la capacidad neutralizadora de la ganga mineral y roca encajante, 5) la capacidad neutralizadora de las aguas bicarbonatadas, 6) la disponibilidad de oxígeno, 7) la disponibilidad de agua líquida o en forma vapor, 8) la localización y forma de zonas permeables en relación con las vías de flujo, 9) las variaciones climáticas (diarias, estacionales o episodios de tormentas), 10) la formación de eflorescencias y su redisolución, 11) el calentamiento por conducción y radiación del calor generado en diversas reacciones exotérmicas (oxidación de la pirita, disolución de sales solubles y la dilución de un ácido concentrado), 12) la temperatura, 13) la acción de catálisis de las bacterias, 14) la adsorción microbiana de metales, 15) la precipitación y disolución de minerales durante el transporte, 16) adsorción y desorción de metales durante el transporte, 17) fotoreducción del hierro, 18) la formación de complejos orgánicos, y 19) los procesos microambientales sobre superficies o entorno a organismos.

La importancia que tiene el problema de la formación de aguas ácidas ha llevado a desarrollar y establecer una serie de ensayos capaces de determinar el potencial generador de acidez de los residuos mineros. La USEPA (1994) en un documento técnico sobre predicción de drenajes ácidos de mina hace un análisis de cada uno de los tipos de ensayos empleados en la predicción del potencial generador de ácido: estáticos, cinéticos y modelos matemáticos. Los ensayos estáticos predicen la calidad de los drenajes mediante la comparación entre la capacidad de neutralización y el potencial de generación ácida. Los ensayos cinéticos se basan en reproducir en laboratorio los procesos y las condiciones de los lugares de mina que pueden generar acidez, dando información sobre el rango de producción ácida; estos ensayos conducen a confirmar los resultados de los ensayos estáticos, requieren de mayor tiempo y son más costosos que éstos. Por último, la modelización matemática permite predecir la calidad de las aguas y la generación ácida de los drenajes, mediante la simulación para largos períodos de tiempo de todas las variables y condiciones que afectan a la formación de aguas ácidas.

Caracterización de las aguas ácidas de mina

La caracterización precisa del drenaje ácido es muy importante para efectuar la correcta selección y dimensionamiento de los dispositivos operacionales

que configuran el conjunto del tratamiento pasivo. Una adecuada caracterización debe incluir la medida precisa y representativa del caudal, y de al menos los parámetros químicos siguientes: pH *in situ*, pH en laboratorio, alcalinidad total, acidez o alcalinidad neta (expresadas todas como CaCO₃); además de contenidos de Fe²⁺, Fe total, Al, Mn, SO₄⁼ y conductividad (Hyman y Watzlaf, 1995). Estos autores consideran deseable analizar también el Ca, Mg, Na, Cl, K, Br y Zn, lo que permite en la mayoría de los casos efectuar un correcto balance iónico. El conjunto de estas medidas se ha de registrar al menos durante un año hidrológico.

La "acidez" y la "alcalinidad" de un drenaje de mina son parámetros básicos en la selección del tipo de tratamiento pasivo; representan la capacidad de esas aguas para neutralizar una base o un ácido. Que una solución presente acidez o alcalinidad está en función de que predomine en ella su acidez total o su alcalinidad total, hablándose entonces con más precisión de soluciones con acidez o alcalinidad neta.

$$\text{acidez/alcalinidad neta} = \text{acidez total} - \text{alcalinidad total} \quad (5)$$

La acidez total representa la concentración de iones hidrógeno libres (los que definen el pH), junto con los iones hidrógeno que se pueden generar por la oxidación e hidrólisis de los metales que contiene la solución, tales como Fe, Al, Mn, Zn, etc, a través de la reacción:



En la práctica, lo que se mide en el laboratorio es la acidez neta y la alcalinidad total, deduciéndose la acidez total mediante la ecuación 5. La acidez y la alcalinidad se suelen medir como equivalentes de CaCO₃. La acidez medida en el laboratorio generalmente representa la acidez neta, ya que se suele efectuar la valoración con CaCO₃ después de haber añadido H₂O₂ y calentado la muestra para promover la total oxidación e hidrólisis de todos los metales.

La acidez total teórica puede ser calculada si se conoce el pH y la concentración de cada uno de los cationes que generan acidez. La acidez total sería la suma de la acidez atribuible a los iones H⁺ y la potencial de los cationes metálicos (Me⁺ⁿ). El cálculo se hace mediante la fórmula siguiente considerando que la reacción transcurre equivalente a equivalente:

$$\text{acidez total equivalente CaCO}_3 \text{ (mg/l)} = \sum \text{Me}^{+n} \text{ (mg/l)} \cdot (50,045 / \text{Pa}_{\text{Me}}) \cdot n$$

donde Pa_{Me} es el peso atómico del metal y 50,045 es

un factor de conversión resultado de dividir el Pm_{CaCO₃} por su valencia.

En el caso del pH se tiene que la concentración de iones H⁺ es igual a 10^{-pH}. Hay que tener en cuenta que la acidez total así calculada no considera el efecto de los iones complejos, frecuentes a pH neutros, y que no producen acidez. Al estar contabilizados los cationes de estos complejos en un análisis químico convencional se puede presentar diferencias entre la acidez total teórica y la deducida usando la ecuación 5.

La alcalinidad total de una solución generalmente está representada por los iones hidróxido y bicarbonato, y se suele medir directamente en laboratorio.

Que un drenaje presente alcalinidad neta significa que una vez que se ha llevado a cabo la oxidación e hidrólisis de los metales que pueden generar iones hidrógeno libres aún presenta cierta capacidad para neutralizar cierto volumen de un ácido.

Tratamientos pasivos para drenajes ácidos

Los métodos de tratamiento convencionales o activos de aguas ácidas tienen un coste elevado, por lo que no pueden ser mantenidos por un período prolongado una vez finalizada la vida de la mina. Máxime teniendo en cuenta que el problema de las aguas ácidas puede perdurar, según las estimaciones de Younger (1997), varios cientos de años. En la última década se han investigado diversos métodos de tratamiento pasivo y se ha comprobado que dan buenos rendimientos en la neutralización del pH y en la eliminación de metales pesados. Además requieren poco mantenimiento y su bajo coste puede ser asumido durante largos períodos de tiempo (20 a 40 años) una vez clausurada la instalación minera (Watzlaf, 1997b).

Los métodos de tratamiento pasivo se basan en los mismos procesos físicos, químicos y biológicos que tienen lugar en los humedales naturales (*wetlands*), en donde se modifican favorablemente ciertas características de las aguas contaminadas, consiguiendo la eliminación de metales y la neutralización del pH.

Entre los métodos pasivos que más se han utilizado destacan los humedales aerobios, los humedales anaerobios o balsas orgánicas, los drenajes anóxicos calizos (ALD, *Anoxic Limestone Drains*), los sistemas sucesivos de producción de alcalinidad (SAPS, *Successive Alkalinity Producing Systems*) y las barreras reactivas permeables cuando son aguas subterráneas (PRB, *Permeable Reactive Barriers*). En la práctica estos métodos se emplean solos o combinados, dependiendo del tipo de drenaje ácido y de los requerimientos de tratamiento.

En cuanto a los costes unitarios de los sistemas de tratamientos pasivos para aguas ácidas van a depender de una amplia serie de factores, pero a modo de ejemplo se pueden citar los costes de algunos sistemas experimentales. La USEPA (1996) informa que la Tennessee Valley Authority en la construcción de humedales aerobios para tratar drenajes ácidos de minas de carbón ha obtenido costes entre 3,58 US\$/m² y 32,08 US\$/m², y el Bureau of Mines de 10 US\$/m². En el caso de humedales anaerobios construidos en Colorado (EEUU) se ha estimado un coste de 570 US\$/m³. La USEPA (2000) en *Coal Remining BMP Guidance* referencia un coste total de 90.014 US\$ para un sistema ALD construido en 1994 y diseñado para 30 años. Ziemkiewicz *et al.* (2000) estiman el coste total de cuatro SAPS construidos en Pennsylvania (EEUU), entre los años 1991 y 1996, obteniendo cifras entre 17.000 y 72.000 US\$, para un período de vida de 20 a 30 años.

En Estados Unidos desde hace más de 15 años muchos investigadores y organismos oficiales vienen desarrollando con buenos resultados el empleo de sistemas de tratamiento pasivo para drenajes ácidos de mina. Entre 1984 y 1993 el U. S. Bureau of Mines estudió 13 humedales destinados al tratamiento de drenajes ácidos de minas de carbón, alcanzándose eliminaciones superiores al 85% de los metales. En 1985 junto con la Tennessee Valley Authority construyeron 14 humedales para tratar drenajes ácidos procedentes de plantas mineras de carbón, consiguiendo incrementar el pH de 3,1 a 6,7 y una reducción para el Fe de 69 a 0,9 mg/l y para Mn de 9,3 a 1,8 mg/l (USEPA, 1996).

De igual forma entre 1987 y 1990 la USEPA encargó a la Colorado School of Mines realizar unos estudios teóricos para el diseño de humedales dedicados a la eliminación de metales de aguas ácidas de mina. Una vez concluido este proyecto se publica un manual: *Handbook for Constructed Wetlands Receiving Acid Mine Drainage* (Wildeman *et al.*, 1993), en el que se describen numerosos casos de laboratorio y de campo, la filosofía de funcionamiento de los humedales, las variables de diseño, rendimientos alcanzados en el tratamiento de aguas ácidas con elevados contenidos metálicos, así como los costes de construcción y operación de estos sistemas.

El nivel alcanzado con este tipo de tratamientos es tal que en la guía *Best Management Practices* elaborada por el Departamento del Agua de la USEPA, en la que se hace un inventario exhaustivo de áreas afectadas por drenajes ácidos de minas de carbón y que requieren su remediación, se recomienda el uso de tecnologías de tratamientos pasivos (humedales, SAPS, ALD y otros) por su reducido coste y gran efi-

cia, y llegan a proponer la incorporación de éstos sistemas en los planes de restauración y clausura de las minas en operación (USEPA, 2000).

En Canadá también se vienen aplicando sistemas pasivos en el tratamiento de drenajes ácidos. Entre 1990 y 1993 se construyeron dos humedales anaerobios experimentales para tratar las aguas ácidas de la mina de cobre *Bell Copper* (British Columbia). En los dos sistemas se incrementó el pH desde 3 hasta 6-8 y se lograron reducciones del 40% y del 80 % de Cu con un tiempo de retención de 12 y 23 días respectivamente. El rendimiento mejoraba al incrementarse el tiempo de retención y disminuía al descender la temperatura como reflejo de una menor actividad biológica (Sobolewski, 1996).

En el norte de Australia (Darwin, Adelaide y Katherine) a inicios de los 90 se estudian las mejoras en la calidad de los drenajes ácidos provenientes de minas de oro, uranio y polimetálicas, con humedales construidos por diferentes empresas mineras. Aunque en la mayoría de los casos no superan los 10 años, se ha demostrado la viabilidad de la aplicación de estos sistemas en climas de marcados contrastes térmicos. En la mina de oro Tom's Gully se ha logrado reducir en más del 90% las concentraciones de As, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, y U, y cerca del 75% la del Mn (Noller *et al.*, 1994). También en 1995 se construyeron humedales a escala piloto para tratar los drenajes ácidos de la mina de carbón Gregory, en Queensland. En esta región de moderada pluviometría (<650 mm) y alta evaporación (>2000 mm) se han conseguido bajar los niveles de sulfato e incrementar el pH de 3,3 a 5,4-6,7, existiendo la necesidad de diseñar humedales de flujos subsuperficiales o sistemas SAPS para maximizar la eliminación del sulfato y minimizar la evaporación (Tyrrell *et al.*, 1997).

En Europa también se ha empezado a experimentar con estos sistemas. Así en el Reino Unido existen más de 14 humedales operando con sistemas de producción de alcalinidad, procesos aerobios y anaerobios, o una combinación de éstos. Están dedicados al tratamiento de aguas ácidas de minas de carbón, donde se ha llegado a eliminar más del 50% de Fe. En febrero de 1995 se construyó en Quaking Houses de Durham (Inglaterra) el primer humedal anaerobio de Europa, consiguiéndose reducir en un 70 % la acidez del agua (9,6 g/m² día) y en un 62 % su contenido en Fe. De igual forma en abril de 1998 se construyó el primer SAPS en Pelenna (Gales), en el que se logró eliminar entre un 72-99 % de Fe con un tiempo de retención del agua en el sistema de 14 horas (Younger, 1997 y 1998).

En junio de 1998, en el sur de Noruega, se construyó a escala piloto un sistema de humedales aereo-

bios y anaerobios para tratar los drenajes ácidos de presas de residuos de la mina de níquel Storgangen. Para un caudal de 35 l/min y un tiempo de retención de 10 horas se eliminaba cerca del 98% de Ni, observándose en invierno una disminución en la reducción de Ni de 35 a 71% y en verano un incremento de 64 a 99%. También se consiguieron buenos resultados en la eliminación de Al (96%), Cu (98%), Cd (98%), Zn (99%) y Cr (64%) (Ettner, 1999).

También en España en los últimos años se vienen realizando ensayos con este tipo de tratamientos. Así, para tratar el agua de mina que empezó a surgir en 1995 por una galería de acceso de la mina Troya, cerrada antes de lo previsto en 1993, se viene utilizando la balsa de decantación de estériles a modo de humedal aeróbico. Las aguas de mina se conducen mediante un canal a la antigua balsa de decantación, aún con capacidad por el cierre prematuro, donde los metales disueltos se oxidan e hidrolizan, precipitando como oxihidróxidos en el pH neutro de esta agua (Iribar *et al.*, 1999).

En la Universidad de Oviedo se experimentó a escala de laboratorio con un sistema combinado de SAPS y un humedal con caliza, compost y plantas (*Tipha latifolia*), en el que se lograron reducciones de cerca del 65% para la acidez, 100% de Al, 27% de Mn y 99,5% de Fe. El SAPS fue ineficaz en la retención del sulfato obteniéndose un 32% exclusivamente en el humedal. El pH a través del sistema se incrementó de 3 a 7 (Ordóñez *et al.*, 1999).

En los últimos años (desde 1998) se viene experimentando en la mina de lignito de Meirama (La Coruña) con dos líneas de tratamiento. La primera es de flujo horizontal, compuesta por balsa orgánica y ALD, en la que se consigue eliminar un 82% de Fe y cerca del 89% de Al, y llevar el pH a neutralidad. La segunda línea es de flujo vertical y está formada por un SAPS y humedal aerobio, en donde se logra incrementar el pH hasta 5,4 y unas eliminaciones del 57% de Fe y 50% de Al (Mataix, 1999).

Humedales aerobios

En los humedales aerobios artificiales se pretende reproducir los fenómenos y procesos de los humedales naturales (pantanos, marismas, turberas, etc.), creando un ambiente propicio para el desarrollo de ciertas plantas (*Tipha*, *Equisetum*, carrizo, juncos, etc.), comunidades de organismos (algas, protozoos y bacterias) y musgos (*Sphagnum*), los cuales participan en la depuración del agua (Kadlec y Knight, 1996). Estos humedales ocupan una gran superficie y tienen una somera lámina de agua que inunda el

substrato sobre el que se desarrolla la vegetación. El lento fluir del agua en el humedal permite alcanzar el tiempo de retención necesario para que tengan lugar los lentos procesos depuradores del agua.

Los sistemas aeróbicos favorecen el contacto entre el agua contaminada y el aire atmosférico mediante el empleo de plantas acuáticas, al liberar éstas oxígeno por sus raíces y rizomas; para que la vegetación emergente actúe de este modo el espesor de la lámina de agua no debe superar los 30 cm (Skousen *et al.*, 1998). El substrato oxigenado del humedal propicia la formación de un hábitat para que se desarrollen ciertas colonias de bacterias que actúan como catalizadoras en la reacción de oxidación de los contaminantes presentes en el humedal, transformando en el caso del hierro el Fe^{2+} a Fe^{3+} , el cual finalmente precipita en forma de hidróxido.

Un sistema aerobio suele consistir en una o varias celdas conectadas por las que circula el agua lentamente por gravedad, estableciéndose un flujo horizontal superficial (Fig. 1). Para favorecer la oxigenación del agua y mejorar la eficiencia en el tratamiento se diseñan sistemas que incluyan cascadas, lechos serpenteantes y balsas de grandes superficies con poca profundidad.

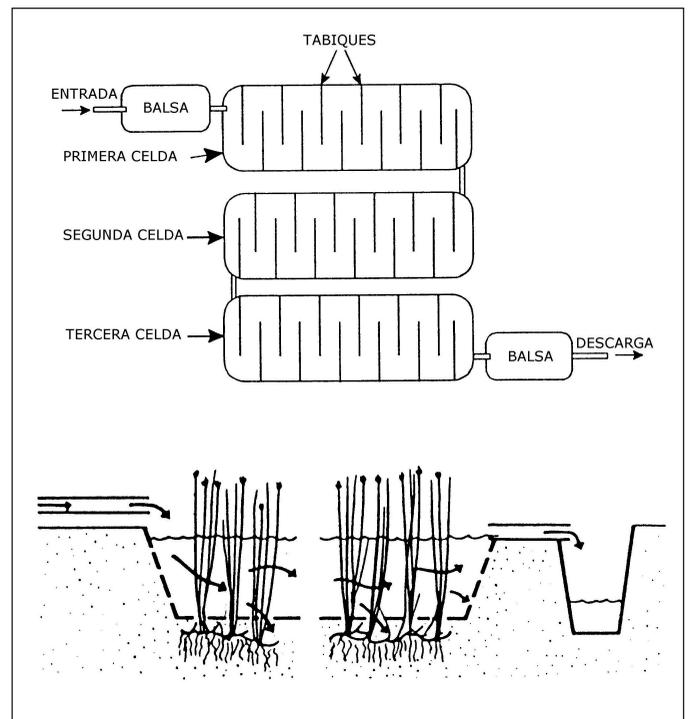


Fig. 1. Disposición de las celdas en un humedal aerobio y circulación del agua en su interior (Brix, 1993 y USEPA, 2000)
Fig. 1. Disposition of cells in aerobic wetland and inside circulation of water flow (Brix, 1993 and USEPA, 2000).

Entre los numerosos procesos que se dan en un humedal aerobio se tienen la filtración de la materia en suspensión, la adsorción de metales e intercambio iónico en los materiales del substrato, la bioacumulación de metales en las raíces y partes emergentes de las plantas, además de la precipitación de óxidos e hidróxidos metálicos a través de reacciones de oxidación e hidrólisis (Eger, 1994). La generación de iones H^+ en la hidrólisis de los metales (6) explica la necesaria alcalinidad neta que han de presentar las aguas a tratar si se quiere evitar un descenso del pH y la consiguiente movilización de los hidróxidos ya formados. El pH y la alcalinidad neta del agua son muy importantes debido a que ambos influyen en la solubilidad de los hidróxidos y en la cinética de las reacciones de oxidación e hidrólisis de los metales.

La eficacia de la oxidación inorgánica decrece unas cien veces al disminuir el pH en una unidad; sin embargo, la oxidación microbiana contrarresta esta tendencia. A $pH > 6$ la oxidación abiótica del Fe predomina sobre la oxidación bacteriana, invirtiéndose la relación a un $pH < 5$. La actividad catalizadora de la bacteria *Thiobacillus ferrooxidans* depende del pH siendo máxima a un pH 2-3 (Kleinmann *et al.* 1981); a pH superior a 5 existen otras bacterias capaces de oxidar al Fe^{2+} . Para la oxidación abiótica del Mn se requiere un $pH > 8$ y si esta reacción es catalizada por microorganismos se puede efectuar hasta a un pH de 6 (Wildeman *et al.* 1991). No obstante si el pH del afluente es inferior a 3, el humedal como sistema de tratamiento podría dejar de funcionar (USDI, 1990).

En gran medida la eficacia para retener metales está relacionada con la facilidad con la que éstos se oxidan e hidrolizan; esto explica la mayor retención de Fe que de Mn en estos sistemas. La oxidación del Mn tiene lugar más lentamente que la del Fe y además es sensible a la presencia de Fe^{2+} , el cual puede impedir o invertir la oxidación del Mn. Es por ello que en estos sistemas el Fe y Mn precipitan secuencialmente, primero el Fe y luego el Mn, por lo que en la práctica si llega a precipitar el Mn lo hace en la parte final del humedal, una vez que todo el Fe esté precipitado (Skousen *et al.*, 1998).

En estos humedales la capa inferior del substrato puede estar bajo condiciones anaerobias, especialmente si su contenido en materia orgánica es alto o si presenta un gran espesor. Sería en esta capa donde tiene lugar la reacción de reducción del sulfato interviniendo las bacterias sulforeductoras. Sin embargo, el acceso de los iones a esta zona se ve dificultado al efectuarse básicamente por difusión, al ser el flujo principal en este tipo de humedales horizontal y superficial. Esta reacción, como se verá más adelante, es la que se intenta potenciar en los humedales

anaerobios o balsas orgánicas. La disminución del sulfato en este tipo de humedales puede estar relacionada por su coprecipitación con los oxihidróxidos de Fe, como ponen de manifiesto Hedin y Nairn (1993), determinando una relación SO_4/Fe de 0,11 en los oxihidróxidos precipitados en humedales que tratan aguas de minas de carbón. A su vez esto concuerda con las observaciones efectuadas en drenajes ácidos de mina por Bigham *et al.* (1990), detectando que lo que en la literatura técnica se viene considerando como "hidróxido amorfo de hierro" es un oxihidróxido rico en sulfato.

Los humedales aerobios se emplean para el tratamiento de aguas que presenten una alcalinidad neta que sea capaz de neutralizar la acidez generada en la hidrólisis de los metales.

En el diseño se tienen en cuenta el espesor de la lámina de agua, el tiempo de retención en el sistema, la composición del substrato y el área superficial o superficie de oxidación del humedal; también se consideran los aportes de agua al sistema (precipitaciones, escorrentías, etc.) y las descargas (infiltración, evapotranspiración, etc.). Además, el tipo de plantas se selecciona en función de las concentraciones y variedad de metales presentes en el influente. En algunos casos la mayor limitación de estos humedales es el requerimiento de grandes superficies de terreno, para lograr el mayor tiempo de retención del agua en el sistema y permitir la adsorción y el intercambio iónico, así como la oxidación y precipitación de los metales.

Rendimiento de un humedal

Actualmente se vienen empleado diferentes métodos para expresar el rendimiento de los humedales en la retención de contaminantes. Un análisis comparativo de los métodos de estimación del rendimiento para tratar drenajes de minas de carbón lo efectúan Tarutis *et al.* (1999). Como se indica en este trabajo, tradicionalmente se ha venido utilizando la reducción porcentual de la concentración del contaminante a la salida del humedal en relación a su concentración en la entrada ($[C_{in} - C_{out}] / C_{in} \times 100$). Esta medida que se ha denominado en los trabajos especializados "eficiencia del tratamiento" (*treatment efficiency*), tiene la desventaja de ser relativa, no tiene en cuenta el caudal y, por tanto, no establece la carga contaminante eliminada, con lo cual no puede ser utilizada de forma individual para dimensionar el humedal.

Para evitar esta limitación otros autores prefieren expresar el rendimiento del humedal como la cantidad de contaminante que se retiene por unidad de

superficie en un tiempo dado (p. ej.: g/m² día). Esta medida denominada "eliminación por área" (*area-adjusted removal*) relaciona la concentración, caudal y superficie del humedal y tiene la ventaja de dar información directa para dimensionar el humedal.

Se han venido efectuando diversas modificaciones sobre esta medida por distintos autores. Así por ejemplo Hedin y Nairn (1993) después de hacer el seguimiento durante un período de 10 años en 11 humedales aerobios que trataban drenajes ácidos de una mina de carbón en Pennsylvania, consideran que es necesario tener en cuenta posibles diluciones en el sistema. Establecen un factor de dilución (DF) como el cociente Mg_{out}/Mg_{in} ; eligen este elemento al ser conservativo química y biológicamente en el sistema. La reducción de la concentración del Fe corregida por efectos de dilución vendría dada por ecuación 7, y el rendimiento del humedal expresado como gramos de Fe retenidos por metro cuadrado y día por la ecuación 8

$$\Delta Fe = Fe_{in} - (Fe_{out} / DF) \quad (7)$$

$$Fe_{rem} = (\Delta Fe \times Q_{in} \times 1,44) / A \quad (8)$$

donde:

Fe_{rem} = Rendimiento del humedal (g/m² día)

A = Área del humedal (m²)

Q_{in} = Caudal en el influente (l/min)

1,44 = Factor de conversión de minutos a día y de miligramos a gramos.

Otros autores realizan estudios comparativos sobre la forma más idónea de expresar el rendimiento de un humedal. Stark y Williams (1995) en un trabajo sobre 35 humedales naturales que reciben aguas ácidas de minas de carbón (E de EEUU), analizan la correlación de la "eficiencia del tratamiento" y de la "eliminación por área" con diversos parámetros físicos y operativos de los humedales. Efectúan un análisis de una matriz de datos formada por 50 variables (incluyendo parámetros de diseño, de calidad del agua, de rendimiento y botánicos) y 110 observaciones. Concluyen que para establecer el rendimiento para el Fe y Mn la expresión más adecuada es la reducción porcentual de la concentración ("eficiencia del tratamiento"), y que para el caso del pH es aconsejable expresar el rendimiento como "eliminación por área" (g/m² día).

Un análisis profundo de la relación existente entre las diferentes formas de expresar el rendimiento la efectúan Tarutis *et al.* (1999). Como demuestran en su trabajo, si la reacción de retención del contaminante en el humedal es independiente de su concentración, esto es si la cinética de la reacción es de orden cero,

la constante de velocidad de la reacción k_0 vendría dada por la expresión 9 si se asume un caudal (Q) constante

$$k_0 = Q/A (C_{in} - C_{out}) \quad (9)$$

Si Q se expresa como m³/día, A como m² y la concentración como g/m³, entonces k_0 viene como g/m² día, coincidiendo con la "eliminación por área". La k_0 puede calcularse empíricamente en los humedales existentes efectuando las medidas de C_{in} y C_{out} de cada contaminante. Con esta cinética de reacción la "eliminación por área" y la "eficacia del tratamiento" están relacionados linealmente si la carga hidráulica (Q/A) y la concentración C_{in} permanecen constantes

$$(C_{in} - C_{out})/C_{in} = (k_0 A)/(C_{in} Q) \quad (10)$$

Si la reacción fuera dependiente de la concentración y siguiera una cinética de primer orden, entonces la constante de velocidad k_1 vendría dada por la ecuación 11, asumiendo un caudal Q constante.

$$k_1 = Q/A \ln (C_{in}/C_{out}) \quad (11)$$

Expresando Q, A y C del mismo modo que en el caso anterior, la k_1 se expresaría como m/día, y reflejaría el rendimiento del sistema, denominándose "eliminación de primer orden" (*first-order remove*). La "eficiencia del tratamiento" estaría relacionada exponencialmente con la "eliminación de primer orden" por la siguiente expresión

$$(C_{in} - C_{out})/C_{in} = 1 - e^{-(k_1 A/Q)} \quad (12)$$

El tiempo de retención teórico (t) en el humedal, de permanencia o de tratamiento, se define como,

$$t = V/Q \quad (13)$$

donde Q es el caudal medio que pasa a través del humedal ($(Q_{in} + Q_{out})/2$) y V es el volumen efectivo del humedal, que a su vez vendrá definido por,

$$V = A \cdot h \cdot p \quad (14)$$

donde A es la superficie del humedal, h la altura de la lámina de agua y p la porosidad del medio (espacio libre entre la vegetación en el caso de un humedal aerobio o de flujo superficial horizontal).

Otro concepto que se utiliza es la carga hidráulica (q), definida como el cociente entre el caudal medio en el humedal y su superficie,

$$q = Q/A \quad (15)$$

si Q se expresa como m³/día y A como m², entonces las unidades de q serían m/día.

Fennessy y Mistch en el libro *Wetlands de Mitsch y Gosselink* (2000) tratan drenajes de minas de carbón en humedales utilizando una carga hidráulica de 5 cm/día y un tiempo de retención superior a 24 horas. Para una carga de Fe de 2-10 g/m² día obtienen una "eficiencia del tratamiento" del 90%, disminuyendo el rendimiento a un 50% si la carga de Fe aumenta hasta 20-40 g/m² día.

Brodie (1993) en base a su experiencia con estos sistemas señala unos rendimientos en la retención de Fe de hasta 21 g/m² día incluso en aguas sin exceso de alcalinidad, y de 2 g/m² día de Mn si presentan alcalinidad neta. Hedin *et al.* (1994a) recomiendan para aguas con alcalinidad neta considerar en el diseño del humedal rendimientos de 10-20 g/m² día de Fe y 0,5-1 g/m² día de Mn. En este trabajo también se recomienda que la superficie mínima del humedal supere a la calculada mediante la ecuación 16, correspondiente a una cinética de orden cero, ya que este valor es más conservador que el calculado mediante la ecuación equivalente a una reacción de primer orden

$$A = Q/k_0 (C_{in} - C_{out}) \quad (16)$$

Algunos autores proponen calcular el área superficial del humedal como la suma de la superficie requerida para la eliminación teórica de cada uno de los elementos contaminantes (Skousen *et al.*, 1994; Hedin *et al.*, 1994a; Watzlaf, 1997b).

Baker *et al.* (1991) desarrollan un modelo sobre rendimiento y costes de un humedal tratando aguas de minas de carbón. El modelo examina el papel de la carga contaminante de Fe, expresada como g/m² día, en la eficacia del tratamiento (reducción porcentual de la concentración de Fe en el efluente), y compara los costes de tratamiento mediante humedal y sistema convencional. El modelo predice que humedales recibiendo una carga de Fe entre 20 y 25 g/m² día trabajando con una eficacia de un 80% son más económicos que un tratamiento convencional. Si se le exige un rendimiento de un 85% el coste del humedal supera al del tratamiento convencional.

Humedales anaerobios o balsas orgánicas

En los humedales anaerobios, para favorecer las condiciones anóxicas que se requieren para su correcto funcionamiento, la altura de la lámina de agua ha de

superar los 30 cm. Esta lámina cubre un sustrato permeable de un espesor de 30-60 cm formado mayoritariamente por material orgánico (70-90% de estiércol, compost, turba, heno, serrín, etc.), que está entremezclado o bien dispuesto sobre una capa de caliza. La finalidad del sustrato orgánico es eliminar el oxígeno disuelto, reducir el Fe³⁺ a Fe²⁺, y generar alcalinidad mediante procesos químicos o con intervención de microorganismos. Sobre el conjunto de este sustrato se desarrolla la vegetación emergente característica de los humedales, la cual ayuda a estabilizar el sustrato además de aportar materia orgánica adicional.

Estos sistemas operan en permanente inundación, fluyendo parte del agua horizontalmente a través del sustrato orgánico. En éste, se desarrollan bacterias anaerobias sulfo-reductoras (*Desulfovibrio* y *Desulfomaculum*) capaces de utilizar su reacción con la materia orgánica del sustrato (CH₂O) y el sulfato disuelto en el agua intersticial como fuente de energía para su metabolismo. Esta reducción bacteriana del sulfato genera ácido sulfhídrico, o azufre elemental, y alcalinidad mediante las siguientes reacciones (donde CH₂O es la representación genérica de la materia orgánica) (Skousen *et al.*, 1998; Hedin, 1997; Walton-Day, 1999)



En el proceso de reducción bacteriana del sulfato en ambiente anóxico también se reduce la acidez mineral potencial debida al hierro y otros metales al precipitar como sulfuros



La cinética de la reducción del sulfato se ha comprobado que está fuertemente ligada a la temperatura, disminuyendo en los meses más fríos, lo que provoca un menor rendimiento del sistema en período invernal (Wieder, 1993; Gammons *et al.*, 2000).

La actividad de las bacterias sulfo-reductoras está en relación con el pH del medio, es máxima a pH entre 6 y 9, inhibiéndose a un pH inferior a 5, y pueden llegar a desaparecer si entra en el sistema un caudal muy ácido. No obstante se tiene constancia de su acción sulfo-reductora en ambientes más ácidos (Gyure *et al.*, 1990; Fortin y Beveridge, 1997), debido a su capacidad de controlar el microambiente que les rodea. Watzlaf (1997b) en ensayos en laboratorio con columnas ha observado una disminución de la alcalinidad debida a la reducción del sulfato cuando el pH

en el sustrato orgánico es menor de 4, atribuyéndolo tanto a una menor actividad de las bacterias sulfuro-reductoras como de las bacterias que degradan la materia orgánica, como paso previo del proceso.

Otra fuente de alcalinidad, también generada en el sustrato, es la disolución de la caliza al reaccionar con la acidez del influente



En la parte más superficial de la lámina de agua el ambiente es oxidante siendo mayoritarias las formas oxidadas del Fe y Mn, facilitando su precipitación como hidróxidos mientras haya suficiente alcalinidad (OH⁻ disponible). Esta disponibilidad de grupos hidroxilos, o lo que es lo mismo la necesidad de un pH lo suficientemente alto para la precipitación de éstos y otros hidróxidos metálicos, la proporcionan los procesos que tienen lugar en el sustrato orgánico.

El ambiente reductor que impera en el sustrato mantiene al hierro en su estado reducido (Fe²⁺), impidiendo de este modo la formación de hidróxido férrico, muy insoluble al pH neutro alcanzado, evitando la pérdida del rendimiento de la caliza, como fuente generadora de alcalinidad, al no verse recubierta por este precipitado. El Fe²⁺ y otros cationes metálicos pueden ser inmovilizados como sulfuros en el ambiente reductor del sustrato orgánico.

Los humedales anaerobios al generar alcalinidad admiten drenajes de mina con un pH<4, y el ambiente reductor que impera en el sustrato hace admisibles influentes con oxígeno disuelto (>5 mg/l), Fe³⁺ y Al³⁺ (Hedin y Nairn, 1993; Skousen *et al.*, 1994).

Dependiendo de la forma de circulación del agua en el humedal se clasifican como de flujo horizontal o superficial y de flujo vertical o subsuperficial. En estos últimos se asegura una mayor reactividad del influente con el sustrato (Fig. 2).

Entre los principales parámetros a tener en cuenta en el diseño de un humedal anaerobio está la composición del sustrato. Wieder (1993) ha comparado el rendimiento de cinco humedales anaerobios con sustratos diferentes, recibiendo el drenaje ácido de una mina de carbón de Greenville (Kentucky, EEUU). El drenaje presenta un pH<3 y contenidos de 119, 19, y 3.132 mg/l, de Fe, Mn y SO₄²⁻ respectivamente. El caudal medio tratado en los más de dos años de experimentación ha sido de unos 8.500 l/día. Los mejores rendimientos se han obtenido con los sustratos de paja/estiércol y compost. La "eficiencia del tratamiento" para cada uno de ellos ha sido: 80 y 78% de Fe, 7 y 20% de Mn, 54 y 53% de Al, 15 y 11% de SO₄²⁻ y 53 y 67% de acidez. El rendimiento ha sido sensible a la temperatura, reduciéndose durante los

meses más fríos. Al final del período ensayado ha disminuido la eficacia de los dos humedales, lo que parece estar relacionado con una disminución en su capacidad para contrarrestar la acidez entrante.

Hamilton *et al.* (1997) dimensionan una balsa orgánica basándose en un factor de carga volumétrica y en un factor de carga superficial. La carga volumétrica está en relación con los moles de sulfhídrico generado por m³ de sustrato (0,3 moles por m³ según sus estimaciones). Este H₂S reaccionará con igual cantidad de moles de metales disueltos, si están en exceso, para inmovilizarlos como sulfuros. La carga superficial la definen como la superficie necesaria para tamponar a pH 6-8, rango óptimo para las bacterias, un determinado volumen de influente en un tiempo dado (estimado en su caso en 20 m² min/l).

En las balsas orgánicas el tiempo de retención ha de ser tal que permita la difusión de la alcalinidad generada en el sustrato a la lámina de agua. En el diseño de este tipo de humedales el factor determinante es la carga de acidez que pueden neutralizar. Empíricamente se ha determinado que son capaces de eliminar entre 3,5 y 7 g/m² día de acidez (Watzlaf e Hyman, 1995).

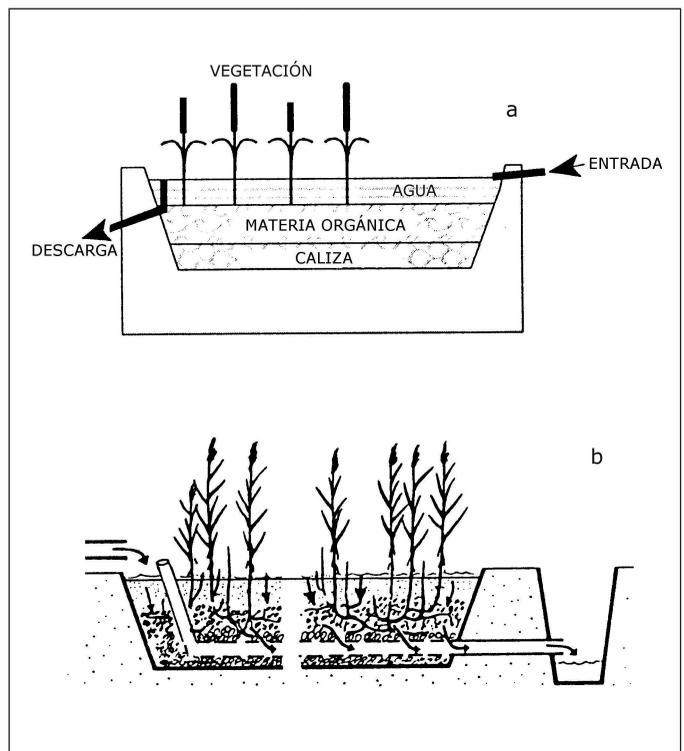


Fig. 2. Humedal anaerobio de flujo horizontal (a) y vertical (b) (Brix, 1993 y USEPA, 2000)
 Fig. 2. Anaerobic wetland of horizontal flow (a) and vertical flow (b) (Brix, 1993 and USEPA, 2000)

El caudal efectivo que discurre a través del humedal será la diferencia de los aportes (caudal de entrada, precipitación, escorrentía, etc.) y las pérdidas (caudal de salida, evaporación, evapotranspiración, infiltración, etc.). El balance hídrico en el humedal vendría expresado entonces por la siguiente ecuación (Crites *et al.*, 1997)

$$dV/dt = (Q_i + P + Es) - (Q_s + E + Et + If) \quad (22)$$

donde:

V = Volumen de agua en el humedal
 t = Tiempo de retención
 Q_i = Caudal de entrada
 P = Precipitación
 Es = Escorrentía
 Q_s = Caudal de salida
 E = Evaporación
 Et = Evapotranspiración
 If = Infiltración.

Si el régimen de flujo en el humedal es plenamente subsuperficial, el caudal máximo que puede fluir por el seno del substrato poroso vendrá dado por la ley de Darcy. Considerando un flujo laminar y un comportamiento isótropo del substrato en relación al fluir del agua en su seno, el caudal viene dado por la siguiente expresión

$$Q = K_s \cdot (H/L) \cdot A \quad (23)$$

donde:

Q = Caudal de agua que pasa por el humedal (m³/día)
 K_s = Conductividad hidráulica
 H/L = Gradiente hidráulico en el sistema (profundidad/longitud)
 A = Área transversal del humedal (m²).

En el diseño de un humedal, como medida de seguridad, el caudal máximo se calcula reduciendo a un tercio de su valor la conductividad hidráulica y considerando un gradiente hidráulico 10 veces menor.

Si la generación de aguas ácidas proviene de minería de interior se puede recurrir a un tratamiento con igual fundamento que las balsas orgánicas (la acción de las bacterias sulfatoreductoras) pero cuyo emplazamiento se efectúa en el interior de la mina a través de antiguos pozos de acceso o nuevos sondeos (Canty, 2000).

Drenaje anóxico calizo (ALD)

Este sistema consiste en una zanja rellena con gravas de caliza u otro material calcáreo sellada a techo por

una capa de tierra arcillosa y una geomembrana impermeable. La zanja se instala a cierta profundidad (1 ó 2 m) para mantener unas condiciones anóxicas. El drenaje ácido de mina se hace circular por el interior de la zanja provocando la disolución de la caliza, lo que genera alcalinidad (HCO₃⁻ + OH⁻) y eleva el pH del agua.

Los factores que afectan a la disolución de la caliza en un agua natural son el pH y la presión parcial de dióxido de carbono (pCO₂). Ambos están intercorrelacionados, el aumento de la pCO₂ provoca el descenso del pH. La disolución de la calcita es mayor a pH ácidos y a altas pCO₂ (Evangelou, 1998). Hedin y Watzlaf (1994b) determinan mediante cálculo la existencia de altas presiones parciales de CO₂ en el interior de 21 dispositivos ALD, situándose entre 0,022 y 0,268 atmósferas, superior al valor medio de la pCO₂ en la atmósfera (0,0035 atm). El CO₂ proviene de la disolución de la caliza, y el incremento de la pCO₂ se debe al parcial encapsulamiento del sistema. El pH ácido que presenta el drenaje de mina junto a estas elevadas presiones parciales de CO₂ favorecen la disolución de la caliza, aportando una alcalinidad el sistema por encima de lo previsible si funcionara en condiciones totalmente abiertas.

Debido a las condiciones anóxicas del sistema se evita la precipitación de óxidos e hidróxidos, y de este modo el recubrimiento de la grava caliza, manteniéndose su eficacia como fuente generadora de alcalinidad. La única finalidad de un ALD es convertir aguas con acidez neta en aguas con un exceso de alcalinidad. Por lo general el agua ácida tratada en un ALD pasa a continuación a una balsa de precipitación u otro sistema aerobio (Fig. 3), lo que favorece la oxidación, hidrólisis, y precipitación de los oxihidróxidos metálicos (Brodie *et al.*, 1993; Watzlaf e Hyman, 1995; Fripp *et al.*, 2000). La alcalinidad adquirida en el ALD debe ser suficiente para contrarrestar la acidificación asociada a la hidrólisis en esta etapa del tratamiento.

Los sistemas ALD son apropiados para tratar drenajes ácidos de mina con escaso oxígeno disuelto (DO < 2 mg/l) y contenidos de Fe³⁺ y Al³⁺ inferiores a 1 mg/l (Hedin, 1997; Skousen *et al.*, 1994). Esas concentraciones límites para el oxígeno y el Fe³⁺ sólo se encuentran en aguas provenientes de minería subterránea antes de que circulen por superficie. La existencia de Fe³⁺ y Al³⁺ por encima de estos límites puede inutilizar el sistema por el recubrimiento de la grava caliza y por la disminución de la porosidad del sistema, a causa de sus precipitados.

Un ALD correctamente diseñado y construido debería ser capaz de aportar un mínimo de 150 mg/l de alcalinidad, siendo frecuentes los aportes entre ese valor mínimo y los 350 mg/l. Este rendimiento se obtiene con tiempos de retención a partir de 10-15

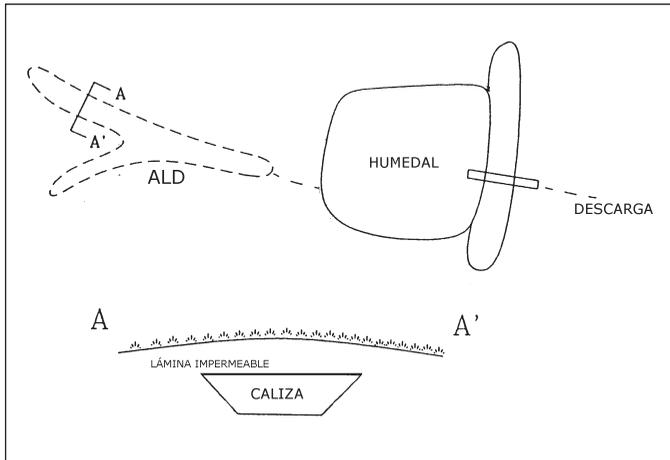


Fig. 3. Tratamiento combinado compuesto por sistema ALD y humedal (Brodie *et al.* 1993)
 Fig. 3. Combined treatment of ALD system and wetland (Brodie *et al.*, 1993)

horas (Watzlaf e Hyman, 1995). La limitada solubilidad de la caliza condiciona el uso de este tipo de tratamientos a aguas con una acidez neta inferior a 350 mg/l.

Existen numerosas experiencias de campo sobre la aplicación de los sistemas ALD en el tratamiento de drenajes ácidos de mina. Brodie *et al.* (1993) estudian varios casos de tratamiento con sistemas ALD como complemento de dispositivos de tratamiento mediante humedales. En Alabama (EEUU) instalan un ALD como etapa previa a un sistema de tratamiento formado por 4 humedales sucesivos; en este sistema combinado (ALD-humedales) tratan un caudal de 130 l/min proveniente de una escombrera de carbón. Con la instalación del ALD consiguen mejorar la calidad del efluente, incrementan el pH de 3,1 a 6,3, la alcalinidad pasa de 0 a 100 mg/l, reducen la acidez de 350 a 40 mg/l, y disminuyen los contenidos de Fe de 6 a 1 mg/l y los de Mn de 1,6 a 0,2 mg/l, poniendo de manifiesto que estos sistemas incrementan la alcalinidad de los drenajes ácidos y evitan que el pH disminuya en los humedales debido a la hidrólisis del Fe. En el segundo año observan que las concentraciones de Fe y Mn a la salida del ALD disminuyen drásticamente, comprobando mediante excavaciones *in situ* que este fenómeno se debe a la oxidación y precipitación de estos elementos dentro del lecho anóxico. Atribuyen el fenómeno al hecho de haber trabajado el sistema en condiciones de no saturación de agua, como se pone de manifiesto por el incremento, de nuevo, de los valores de Fe y Mn a la salida del ALD cuando construyen un dique en su salida para hacerlo trabajar en permanente inundación.

Hedin *et al.* (1994a) estudian la eficacia de dos ALD en el tratamiento de efluentes de minería de carbón en los Apalaches (E de EEUU). Estas aguas presentan un pH ligeramente ácido (4,6-5,6) con contenidos de Fe²⁺ (216-279 mg/l) y Mn (41-51 mg/l). En el ALD instalado en Howe Bridge, con un tiempo de tratamiento de 23 horas, se logra incrementar la alcalinidad en 128 mg/l de promedio (CaCO₃ equivalente), el Ca en 52 mg/l, y el pH en 1,2 unidades, mientras que los contenidos de Fe, K, Mg, Mn, Na y SO₄²⁻, iones no involucrados en el proceso de la disolución de la calcita, se mantienen casi sin variaciones. En el ALD construido en Morrison, para un tiempo medio de retención de 51 horas, la alcalinidad se incrementa en 248 mg/l y el Ca en 111 mg/l. En este caso observan disminuciones de K, Mg, y SO₄²⁻, que atribuyen a diluciones dentro del ALD con aguas no contaminadas, al ser estos elementos conservativos en el ambiente interno del ALD. Sin embargo la disminución del Fe alcanza el 30%, superior al 17% que muestran los otros iones, señalando que además de la dilución, el hierro está afectado por algún proceso de retención dentro del sistema. A pesar de la precipitación de algún mineral de Fe dentro del sistema, probablemente siderita al ser muy bajo el oxígeno disuelto (<1mg/l) como para formar oxihidróxidos, no afectó al rendimiento del ALD.

En el diseño de un sistema ALD hay que considerar la cantidad de caliza a emplear en el lecho anóxico y el tiempo de retención del agua en el mismo. Skousen *et al.* (1994) proponen el siguiente planteamiento mediante una serie de ecuaciones, para efectuar el cálculo de la caliza que se requiere en un sistema ALD:

$$Q \text{ (l/min)} \times \text{acidez (mg/l)} \times 0,000526 = A \text{ (t/año de acidez a tratar)}$$

A x años de tratamiento = B (t de caliza para neutralizar la acidez)

B / tanto por uno de calcita en la caliza = C (t de caliza considerando su pureza)

C / tanto por uno de caliza que se disuelve = D (t de caliza considerando su disolución)

en definitiva,

$$D = [Q \times \text{acidez} \times 0,000526 \times \text{años de tratamiento}] / [\text{pureza} \times \text{caliza disuelta}]$$

donde la pureza y la caliza que se disuelve se expresan en tanto por uno.

Para calcular el volumen del sistema tienen en cuenta que 1 t de caliza viene a ocupar 0,4 m³.

Además se tendrá en cuenta la porosidad que resulta de trabajar con un tamaño recomendado de grava caliza de entre 4 y 10 cm.

Watzlaf (1997a) y la USEPA (2000), en el diseño de un ALD, tienen en cuenta el tiempo de tratamiento necesario (estimado en base a experiencias en 15 h) y la cantidad de caliza requerida para el caudal a tratar. Considera que por un lado es necesario tener en cuenta la cantidad de grava caliza con la que se obtiene un volumen efectivo suficiente (porosidad) para alcanzar el tiempo de retención deseado ($t_r = V_{\text{efectivo}}/Q$), y que por otro lado se habrá de tener en cuenta la cantidad de grava caliza adicional que hay que aportar al irse consumiendo en el transcurso del tratamiento. Así, parte de la grava caliza está dotando al ALD de las características hidráulicas necesarias (M_h), y la otra parte es el reactivo previsible que se consume durante los años de tratamiento (M_r). Con este planteamiento la cantidad de grava caliza necesaria en un ALD vendrá dada por la siguiente expresión

$$M = M_h + M_r = (Q \times r \times t_r) / V_v + (Q \times C \times T) / z$$

donde:

Q = Caudal (l/hora)

r = Densidad grava caliza (kg/l)

t_r = Tiempo de retención (horas)

V_v = Porosidad (aproximadamente 0,4 a 0,5)

C = Alcalinidad esperada (kg/l)

T = Período de vida del ALD (horas)

z = Contenido de calcita en la caliza (en tanto por uno)

M = Cantidad de grava caliza (kg).

Sistema de producción sucesiva de alcalinidad (SAPS)

Este sistema de tratamiento de aguas ácidas de mina fue desarrollado por Kepler y McCleary (1994) para solucionar el problema de la gran superficie que requieren los humedales anaerobios y la precipitación de los hidróxidos de Fe y Al en los sistemas ALD.

Un SAPS (o humedal anaerobio de flujo vertical) se puede considerar como un sistema de tratamiento en el que se integra una balsa orgánica y un ALD. En un SAPS se buscan los objetivos de una balsa orgánica (reducción del sulfato y retención metálica) y un ALD (incrementar la alcalinidad).

Un SAPS consiste en un estanque en cuyo interior se depositan dos sustratos, uno de material alcalino y otro de compuestos orgánicos, que están sumergidos en el influente a una profundidad entre 1 y 3 m, y que es drenado por la parte inferior mediante un con-

junto de tubos (Fig. 4). El sustrato inferior es de caliza (0,5 a 1 m de espesor) y sirve para neutralizar el pH del influente. La capa superior es de material orgánico (0,1 a 0,5 m de espesor) y en ella se elimina el oxígeno disuelto del agua, se reduce el sulfato y se transforma el Fe^{3+} en Fe^{2+} , evitándose la precipitación del hidróxido de Fe^{3+} sobre la capa de caliza (Skousen *et al.*, 1998; USEPA, 2000).

Los SAPS se han diseñado para tratar aguas netamente ácidas con concentraciones de Fe^{3+} y Al superiores a 1 mg/l. Si el agua contiene mucho Al (algunas decenas de mg/l) el precipitado formado en la capa caliza o tuberías de drenaje puede alterar el rendimiento del sistema. Para optimizar la reducción del sulfato y el incremento del pH en el sistema, el agua que entra por la parte superior se embalsa para conseguir condiciones de anoxia en las capas inferiores, y se fuerza a un flujo vertical a través de las capas de materia orgánica y caliza, para finalmente drenarla desde la base y conducirla generalmente a una balsa de precipitados.

Para el dimensionamiento de un SAPS se han sugerido dos criterios diferentes: uno está basado en la acidez que es capaz de eliminar por metro cuadrado y día, como en los humedales anaerobios, y el otro está referido al tiempo mínimo de tratamiento o de retención en el sistema, como en los ALD.

En relación al primer criterio, en SAPS con seguimiento durante varios años por Watzlaf e Hyman (1995) se ha alcanzado una reducción de la acidez equivalente a 30-50 g de $CaCO_3$ por metro cuadrado y día.

Atendiendo al segundo criterio Kepler y McCleary (1994) señalan que el grosor de la capa de caliza estará en función del tiempo de retención necesario para alcanzar la máxima alcalinidad. Se recomiendan tiempos de retención para los SAPS similares a los de los sistemas ALD. El tiempo de permanencia debe ser como mínimo de unas 12 a 15 horas y el tamaño aproximado de los trozos de caliza de 6 a 15 cm (Watzlaf e Hyman, 1995; Skousen *et al.*, 1998).

Por lo general, el tratamiento de aguas ácidas en un SAPS va combinado con una balsa de oxidación/decantación o un humedal aerobio (Watzlaf y Hyman, 1995).

Barreras reactivas permeables (PRB)

En el caso de que las aguas ácidas de mina afecten o se manifiesten como un flujo subterráneo, el dispositivo de tratamiento pasivo se configura como una pantalla permeable y reactiva dispuesta perpendicularmente a la dirección del flujo.

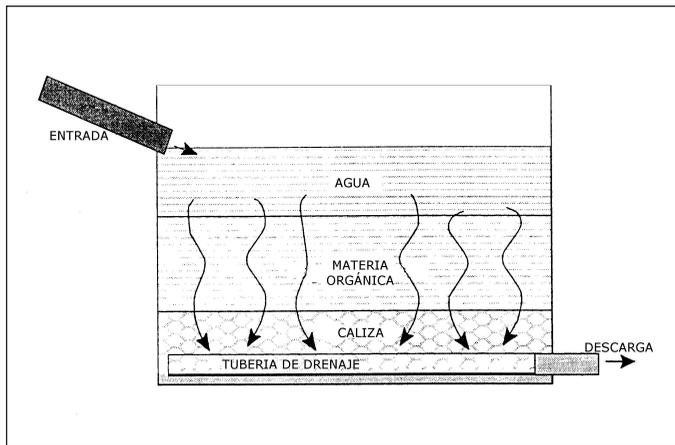


Fig. 4. Esquema de la disposición de los sustratos y dirección del flujo de agua en un SAPS (USEPA, 2000)

Fig. 4. Scheme of substrate disposition and direction of water flow in SAPS (USEPA, 2000)

Como cualquier otro tratamiento pasivo su objetivo es reducir la cantidad de sólidos disueltos (sulfatos y metales principalmente) e incrementar el pH. Su construcción consiste en hacer una zanja transversal al flujo, la cual se rellena con diversos tipos de materiales reactivos (caliza, materia orgánica, limaduras de Fe, etc.). Simplificando y buscando semejanzas se podría considerar que una barrera permeable reactiva (PRB, *Permeable Reactive Barrier*) es un SAPS en una disposición subterránea y vertical. Así, los procesos depuradores en el interior de la barrera son la reducción bacteriana de los sulfatos, la retención de los metales precipitando como sulfuros, y el incremento del pH principalmente por disolución de la caliza.

Este tipo de tratamiento pasivo de aguas ácidas de mina es sin duda el menos experimentado, no habiendo muchos casos desarrollados a escala de campo. Se exponen a continuación algunos ejemplos.

En 1997 se construyó en el puerto de Vancouver (Canadá) una barrera piloto (10 m longitud x 6,7 m de profundidad x 2,5 m grosor) para tratar los drenajes ácidos provenientes de las pilas de concentrados de minerales dispuestos para su embarque. Estos drenajes ácidos contienen cantidades elevadas de diversos metales (Cu, Cd, Ni, Pb y Zn) que dañan el ecosistema marino circundante. La barrera estaba constituida en un 80 % por grava para dotarla de una alta permeabilidad, un 15 % de compost y un 5 % de caliza. Con esta barrera se ha logrado subir la alcalinidad del agua desde 99 mg/l (como CaCO_3) hasta 344 mg/l y reducir las concentraciones de Cd de 23 mg/l a < 0,1

mg/l, y el Pb de 4,4 mg/l a 3 mg/l. Sin embargo las concentraciones de Cu y Ni, si bien experimentan una disminución al salir de la barrera, se incrementan paulatinamente aguas abajo debido a infiltraciones y al reequilibrio que se produce entre los suelos contaminados previamente a la construcción de la barrera y las aguas tratadas (McGregor *et al.*, 1999; Ott, 2000).

En la mina abandonada de Nickel Rim en Ontario (Canadá) se ha instalado una barrera reactiva (15 m longitud x 3,6 m profundidad x 4 m grosor) constituida por una mezcla de materiales orgánicos (compost de residuos urbanos y hojas, y astillas de madera) y grava, para tratar los drenajes ácidos procedentes de una presa de residuos de 40 años de antigüedad que descargan en un lago cercano. Estos lixiviados contienen altas concentraciones de Ni (hasta 10 mg/l), Fe (740-1.000 mg/l) y sulfatos (2.400-3.800 mg/l). Al ser tratados en la barrera mejoran notablemente, reduciéndose las concentraciones de Ni por debajo de 0,1 mg/l, las de Fe son inferiores a 91 mg/l, y los sulfatos se mantienen entre 110 y 1.900 mg/l; además el pH se incrementa de 5,8 a 7 (USEPA, 1998 y 1999).

Como caso de especial interés se tiene la barrera piloto construida recientemente (octubre de 2000) para tratar las aguas ácidas del acuífero aluvial del río Agrío, en las inmediaciones de la mina de Aznalcóllar (Sevilla). El agua a tratar puede definirse como sulfatada cálcica con un pH muy bajo (3,8-4,6) y altas concentraciones de Zn (15-65 mg/l). Después de un estudio hidrogeológico del medio y de diversos ensayos en laboratorio para elegir los materiales de relleno, se ha diseñado una barrera de 120 m de longitud y no más de 7 m de profundidad, que está compuesta por 3 módulos de 30 m de longitud por 1,4 m de ancho separados por tramos inertes de baja permeabilidad de 10 m. El relleno de cada módulo es el siguiente: módulo margen derecho (50% caliza y 50% compost vegetal), módulo central (46% caliza, 46% compost vegetal y lodos, 8% hierro) y, módulo margen izquierda (66% caliza, 34% compost vegetal y lodos) (Alcolea *et al.*, 2001).

Los resultados preliminares son aceptables en los módulos central e izquierdo, ya que en los tres primeros meses aguas abajo de la barrera se obtuvieron valores de pH en torno a 6 y concentraciones de Zn inferiores a 5 mg/l, situación que cambió con un período de intensas lluvias en invierno, reduciéndose el pH e incrementándose de nuevo el Zn. Se estima que la riada provocó un intenso lavado de los suelos, aún con restos de contaminación, y una modificación local en el sentido del flujo del acuífero, estando en la actualidad a la espera de su normalización. El módulo de la margen derecha no ha funcionado eficazmente quizá debido a su colmatación o la falta de pre-

cisión en el conocimiento del comportamiento del acuífero (Bolzicco, *et al.* 2001).

Selección del tipo de tratamiento en función de las características del agua

A partir principalmente de las propuestas de Skousen *et al.* (1994 y 1998), Watzlaf e Hyman (1995) y Hedin (1997), se ha elaborado un diagrama de flujo (Fig. 5) que permite seleccionar el tipo y/o la secuencia de tratamientos pasivos más adecuados en función de las características químicas del drenaje de mina a tratar. En la práctica existe cierto solapamiento de los rangos de aplicación de cada tratamiento pasivo y generalmente se requiere el empleo combinado de dos o más métodos para tratar un determinado tipo de aguas.

En general los humedales aerobios pueden tratar aguas con alcalinidad neta, los drenajes anóxicos calizos tratan aguas con bajo contenido en Al, Fe³⁺ y oxígeno disuelto, y los humedales anaerobios (balsas orgánicas) y SAPS pueden tratar aguas con acidez neta y elevadas concentraciones de Al, Fe³⁺ y oxígeno disuelto.

Los drenajes de mina tipificados como netamente alcalinos se tratan directamente en un humedal aerobio al no ser necesario incrementar su alcalinidad. Las aguas netamente ácidas con oxígeno disuelto alto (>5 mg/l) y contenido en Fe³⁺ y Al superiores a 1 mg/l se tratan directamente en una balsa orgánica o en un SAPS seguido de un humedal aerobio.

Las aguas netamente ácidas con oxígeno disuelto por debajo de 2 mg/l, bajos contenidos de Fe³⁺ y Al (< 1 mg/l) y con cantidades de Fe³⁺ inferiores al 10% del hierro total, se tratan en primer lugar en un drenaje

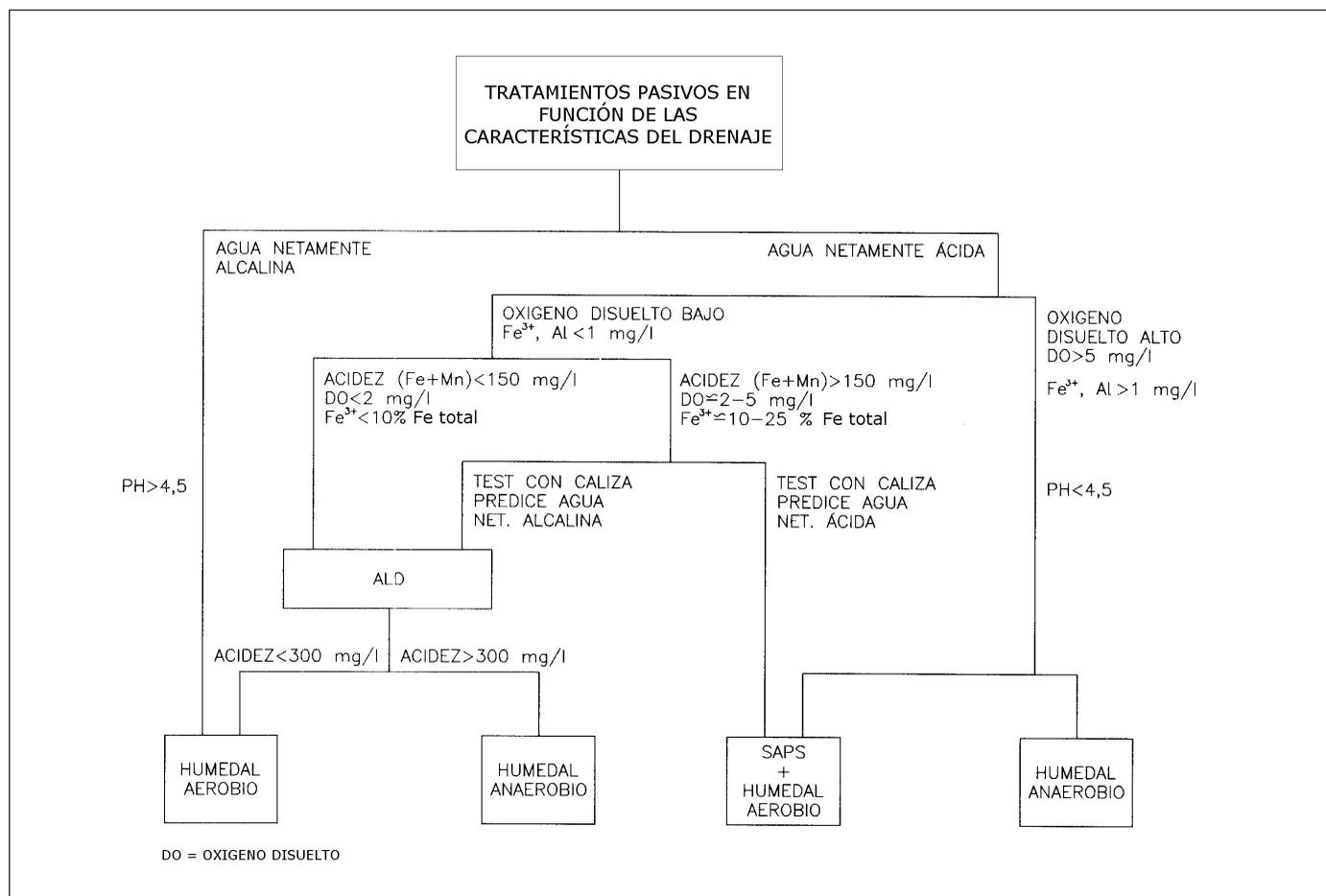


Fig. 5. Diagrama de flujo para seleccionar el sistema o la combinación de sistemas para el tratamiento pasivo de drenajes ácidos de mina (Modificada de Skousen *et al.*, 1994, 1998; Watzlaf e Hyman, 1995 y Hedin, 1997)

Fig. 5. Flow chart for selection of a passive acid mine drainage treatment system or combination of systems (Modified of Skousen *et al.*, 1994, 1998; Watzlaf and Hyman, 1995 and Hedin, 1997).

anóxico calizo (ALD), seguido a continuación, en función de su acidez, con un humedal aerobio si ésta es baja (<300 mg/l), o con una balsa orgánica si su acidez supera los 300 mg/l.

Cuando el contenido de oxígeno en el agua es bajo (2-5 mg/l), la concentración de Fe³⁺ es un 10-25% sobre el total, la acidez neta para Fe³⁺ y Mn es mayor a 150 mg/l, y un test con caliza predice agua netamente ácida el drenaje puede ser tratado con un SAPS y un humedal aerobio. Si el test con caliza predice agua netamente alcalina se tratarían las aguas como en el párrafo anterior.

Conclusiones

Una vez evaluados los resultados que se han obtenido en las experiencias llevadas a cabo en diferentes latitudes, la comunidad científica en general reconoce que los sistemas pasivos son tecnologías limpias y eficaces en el control de la contaminación de efluentes líquidos procedentes de instalaciones mineras. Por su gran aplicabilidad en el tratamiento de aguas ácidas de minas de carbón y minería metálica, existe la necesidad de seguir investigando en la optimización de los procesos de funcionamiento de estos sistemas, con el fin de mejorar sus eficiencias operativas y definir las variables de diseño más críticas.

Esta investigación es especialmente necesaria en el caso de las barreras reactivas permeables para el tratamiento y depuración de aguas subterráneas contaminadas por drenajes ácidos de mina, pues las experiencias efectuadas hasta hoy son escasas y quedan todavía numerosas incógnitas por resolver. La profundización en el conocimiento del comportamiento de los diferentes materiales en la barrera, de los procesos geoquímicos que se producen en ella, la evolución en el tiempo de la eficiencia reactiva y de las características hidrodinámicas de las barreras constituidas por diferentes materiales, etc., son algunos de los temas que deben ser abordados para que estos sistemas se pongan a punto y sean ampliamente utilizados a la hora de resolver problemas de contaminación de aguas subterráneas por drenajes ácidos de mina. La realización de experiencias piloto con un seguimiento exhaustivo y cuidadoso a medio y largo plazo se plantea como una necesidad imprescindible para tal fin.

Se puede afirmar que los métodos de tratamiento pasivo han alcanzado buenos rendimientos en la neutralización de la acidez y en la eliminación de metales de los drenajes ácidos de mina. En minas activas son especialmente adecuados para el tratamiento de caudales no demasiado grandes, aunque en la explota-

ción ya exista una planta convencional de tratamiento de aguas. Así, se pueden diseñar y construir sistemas pasivos en paralelo para el tratamiento de aguas de drenaje en zonas de escombreras, pilas, etc. Para los drenajes ácidos en zonas mineras abandonadas, los sistemas pasivos se revelan como los tratamientos ideales, por sus bajos costes de construcción, operación y mantenimiento, en comparación con los sistemas convencionales. Por ello, los sistemas pasivos se constituyen como tecnologías emergentes.

Teniendo en cuenta las grandes extensiones superficiales de terrenos mineros abandonados donde se desarrollaron en el pasado actividades extractivas de recursos minerales metálicos y de carbón, que presentan problemas de calidad de aguas y suelos debido a la existencia de drenajes ácidos de mina (siendo el principal exponente en España la explotación de la Faja Pirítica y sus consecuencias en las cuencas de los ríos Tinto y Odiel), el futuro de los sistemas pasivos para el tratamiento de aguas ácidas se presenta prometedor. La necesidad de la puesta en práctica de actuaciones correctoras por la Administración para solventar estos problemas ambientales de primer orden abre la puerta para el desarrollo e implantación de sistemas pasivos. El reto para la comunidad científica está en la investigación y desarrollo tecnológico para proporcionar soluciones ambientalmente eficaces a largo plazo y económicamente viables. La inclusión de esta línea en los programas de I+D+i, junto con la reciente constitución de redes internacionales de investigación en tratamientos pasivos de aguas ácidas de mina, son indicadores del interés de la Administración y de la comunidad científica en consolidar y avanzar en el conocimiento de estos sistemas.

Agradecimientos

Deseamos hacer público nuestro agradecimiento a R. Oyarzun y T. Moreno como revisores del trabajo, por la lectura crítica del manuscrito y sus aportaciones, lo que ha permitido la mejora del mismo.

Referencias

- Alcolea, A., Ayora, C., Bernet, O., Bolzico, J., Carrera, J., Cortina, J.L., Coscera, G., de Pablo, J., Domenech, C., Galache, J., Gibert, O., Knudby, C., Mantecón, R., Manzano, M., Saaltink, M. y Silgado, A. 2001. Barrera geoquímica. *Boletín Geológico y Minero*. Volumen Especial, 229-255.
- Baker, K.A., Fennessy, M.S., y Mitsch, W.S. 1991. Designing wetlands for controlling mine drainage: An ecologic-

- economic modeling approach. *Ecological Economics*, 3, (1), 1-24.
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., Carlson, L. y Murad, E. 1990. A poorly crystalized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 54, 2743-2754.
- Bolzicco, J., Carrera, J., Ayora, C., Ceron, J.C. y Fernández, I. 2001. Comportamiento y evolución de una barrera geoquímica experimental en el río Agrío – Aznalcóllar – España. En: Ballester, A., Grima, J., López, J. y Rodríguez, L. (eds.), *Investigación, Gestión y Recuperación de Acuíferos Contaminados*. Grafistaff, Madrid, 35-46.
- Brix, H. 1993. Wastewater treatment in constructed wetlands: systems design, removal processes and treatment performance. En: G. A. Moshiri (ed.), *Constructed Wetlands for Water Quality Improvement*, CRC Press, Boca Raton, 9-22.
- Brodie, G.A. 1993. Staged, aerobic constructed wetlands to treat acid drainage: Case history of Fabius Impoundment 1 and overview of the Tennessee Valley Authority's Program. En: G. A. Moshiri (ed.), *Constructed Wetlands for Water Quality Improvement*, CRC Press, Boca Raton, 157-166.
- Brodie, G.A., Britt, C. R., Tomaszewski, T.M. y Taylor, H.N. 1993. Anoxic limestone drains to enhance performance of aerobic acid drainage treatment wetlands: experiences of the Tennessee Valley Authority. En: G. A. Moshiri (ed.), *Constructed Wetlands for Water Quality Improvement*, CRC Press, Boca Raton, 129-138.
- Canty, M. 2000. Innovative in situ treatment of acid mine drainage using sulfate-reducing bacteria. *ICARD 2000*, 1139-1147.
- Crites, R., Dombeck, G., Watson, R. y Williams, C. 1997. Removal of metals and ammonia in constructed wetlands. *Water Environment Research*, 69, (2), 132-135.
- Environment Australia. 1997. Managing sulphidic mine wastes and acid drainage. Best Practice Environmental Management in Mining, Australia. 88 pp.
- Eger, P. 1994. Wetland treatment for trace metal removal from mine drainage: the importance of aerobic and anaerobic processes. *Water, Science and Technology*, 29, (4), 249-256.
- Ettner, D. 1999. Pilot scale constructed wetland for the removal of nickel from tailings drainage, Southern Norway. *IMWA Congress, Mine, Water & Environment*. Sevilla, 1, 207-211.
- Evangelou, V.P. 1998. Environmental soil and water chemistry. Principles and applications. Wiley-Interscience Publication, 564 pp.
- Fortin, D. y Beveridge, T.J. 1997. Microbial sulphate reduction within sulfidic mine tailings: formation of diagenetic Fe sulfides. *Geomicrobiology J.* 114, 1-21.
- Fripp, J., Ziemkiewicz, P. y Charkavorki, H. 2000. Acid mine drainage treatment. *Ecosystem Management and Restoration Research Program (ERDC TN-EMRRP-SR-14)*, U. S. Army Engineer Research and Development Center, Vicksburg, MS, 7 pp.
- Gammons, C.H., Drury, W.J. y Li, Y. 2000. Seasonal influences on heavy metal attenuation in an anaerobic treatment wetland, Butte, Montana. *ICARD 2000*, 1159-1168.
- Gyure, B., Konopka, A., Brooks, A., Doemel, W. 1990. Microbial sulphate reduction in acidic (pH 3) stripmine lakes, *FEMS Microbial Ecology*, 73, 193-202.
- Hamilton, Q., Lamb, H., Hellet, C. y Proctor, J. 1997. Passive treatment systems for the remediation of acid mine drainage. *CIWEM National Conference, Minewater treatment using wetlands*. Newcastle, 1, 33-55.
- Hedin, R. 1997. Passive mine water treatment en the Eastern United States. *CIWEM National Conference, Minewater treatment using wetlands*. Newcastle, 1, 1-15.
- Hedin, R. S., y Nairn, R.W. 1993. Contaminant removal capabilities of wetlands constructed to treat coal mine drainage. En: G. A. Moshiri (ed.), *Constructed Wetlands for Water Quality Improvement*, CRC Press, Boca Raton, 187-195.
- Hedin, R.S., Watzlaf, G.R. y Nairn, R.W. 1994a. Passive treatment of acid mine drainage with limestone. *Journal of Environmental Quality*, 23 (6), 1338-1345.
- Hedin, R.S. y Watzlaf, G.R. 1994b. The effects of anoxic limestone drains on mine water chemistry. *International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage*, Pittsburgh, April, (1), 185-194.
- Hyman, D. y Watzlaf, G. 1995. Mine drainage characterization for the successful design and evaluation of passive treatment systems. *17th Annual National Association of Abandoned Mine Lands Conference*, Indiana, October, 203-218.
- ICARD 2000. Improvements seen in acid-mine-drainage technology. *Fifth International Conference on acid rock drainage*. Denver CO, May, 21-24. *Mining Engineering*, 67-70.
- Iribar, V., Izco, F., Tames, P., Da Silva, A. y Antigüedad, I. 1999. Use a tailings pond as an aerobic wetland at the closed Troya mine (Gipuzkoa, Northern Spain). *IMWA Congress, Mine, Water & Environment*, Sevilla, 2, 563-568.
- Kadlec, R. y Knight, R. 1996. Treatment wetlands. *CRC/Lewis Press*. USA, 893pp.
- Kent, D. 1994. Applied wetlands science and technology. *Lewis Publishers*, USA, 436pp.
- Kepler, D. y McCleary, E. 1994. Successive alkalinity producing systems (SAPS) for the treatment of acidic mine drainage. *International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage*, Pittsburgh, April, 195-204.
- Kim, A., Heisey, R., Kleinmann, R. y Deul, M. 1982. Acid mine drainage: control and abatement research. *USDI. Bureau of Mines*, IC 8905. 22pp.
- Kleinmann, R.L.P., Crerar, D.A. y Pacelli, R. 1981. Biogeochemistry of acid mine drainage and a method to control acid formation. *Mining Engineering*, March. 33, 300-303.

- Mataix, C. 1999. Acid mine drainages treatment by passive system: experience in Limeisa coal mine (La Coruña, Spain). *IMWA Congress, Mine, Water & Environment*, Sevilla, 2, 569-574.
- McGregor *et al.* 1999. Remediation of a heavy metal plume using a reactive wall. Insitu and on site bioremediation. *The Fifth International Symposium*, Battelle, San Diego, CA. April, 19-20.
- Mills, A.L. 1999. The role of bacteria in environmental geochemistry. En: G.S. Plumlee and M.J. Logsdon (eds.), *The environmental geochemistry of mineral deposits. Reviews in Economic Geology*, SEG, Littleton, CO. USA. (6A), 125-132.
- Mills, C. 1995. Acid base accounting (ABA), metal leaching tests procedures and kinetic testwork interpretation. *Seminar on Acid Rock Drainage of Mining Association of British Columbia*, Vancouver, Canada, 33 pp.
- Mitsch, W. y Gosselink, J. 2000. Treatment Wetlands. En: Wetlands, USA, 687-721.
- Morin, K.A. y Hutt, N.M. 2001. Description and assessment of drainage geochemistry. En: MDAG Publishing (ed.), *Environmental geochemistry of minesite drainage: practical theory and case studies*. Vancouver, British Columbia, Canada. Capitulo 4, 63-138.
- Nordstrom, D.K. y Alpers, C.N. 1999. Geochemistry of acid mine waters. En: Plumlee, G.S., Logsdon, M.J. (eds), *The environmental geochemistry of mineral deposits. Reviews in Economic Geology*, SEG, Littleton, CO. USA. (6A), 133-156.
- Noller, B., Woods, P. y Ross, B. 1994. Case studies of wetland filtration of mine waste water in constructed and naturally occurring systems in northern Australia. *Water, Science and Technology*, 29, (4), 257-265.
- Ott, N. 2000. Permeable reactive barriers for inorganics. *Office of Solid Waste and Emergency Response*. USEPA, Washington, United States, 56pp. <http://www.clu-in.org>
- Ordóñez, A., Loredó, J. y Pendás, F. 1999. A successive alkalinity producing system (SAPS) as operational unit in a hybrid passive treatment system for acid mine drainage. *IMWA Congress, Mine, Water & Environment*, Sevilla, 2, 575-581.
- Skousen, J., Sexstone, A., Garbutt, K. y Sencindiver, J. 1994. Acid mine drainage treatment with wetlands and anoxic limestone drains. En: Kent, D.M. (ed). *Applied wetlands science and technology*. Lewis Publishers, Boca Raton, 263-281.
- Skousen, J., Rose, A., Geidel, G., Foreman, J., Evans, R. y Hellier, W. 1998. *Handbook of technologies for avoidance and remediation of acid mine drainage*. Published by The National Mine Land Reclamation Center, West Virginia University, Morgantown, West Virginia, 123 pp.
- Sobolewski, A. 1996. Metal species indicate the potential of constructed wetlands for long-term treatment of mine drainage. *Ecological Engineering*, 6 (4), 259-271.
- Stark, L. y Williams, F. 1995. Assessing the performance indices and design parameters of treatment wetlands for H, Fe and Mn retention. *Ecological Engineering*, 5, (4), 433-444.
- Tarutis, W.J.Jr., Stark, L.R. y Williams, F.M. 1999. Sizing and performance estimation of coal mine drainage wetlands. *Ecological Engineering*, 12, 353-372.
- Tyrrell, W., Mulligan, D., Sly, L. y Clive Bell, L. 1997. Trialing wetlands to treat coal mining wastewaters in a low rainfall, high evaporation environment. *Water, Science and Technology*, 35, (5), 293-299.
- U.S. Department of the Interior. 1990. Long term removal and retention of iron and manganese from acid mine drainage in wetlands. Vol. I. Bureau of Mines, USDI: Washington, DC.
- U.S. EPA 1994. Acid mine drainage prediction. *Technical Document*. EPA 530-R-94-036, 48 pp.
- U.S. EPA 1996. Constructed wetlands treatment. *Engineering Bulletin*. EPA/540/S-96/501, 9pp
- U.S. EPA 1998. Permeable reactive barriers technologies for contamination remediation. *Office of Research and Development*. Washington DC. EPA 600-R-98-125.
- U.S. EPA 1999. Field Applications of in situ remediation technologies: permeable reactive barriers. *Office of Solid Waste and Emergency Response*. Washington DC. EPA 542-R-99-002.
- U.S. EPA 2000. Coal remining best management practices guidance manual. *Office of Science and Technology Engineering and Analysis Division*. Washington DC. EPA 821-R-00-007.
- Walton-Day, K. 1999. Geochemistry of the processes that attenuate acid mine drainage in wetlands. En: G.S. Plumlee and M.J. Logsdon (eds.), *The environmental geochemistry of mineral deposits. Reviews in Economic Geology*, SEG, Littleton, CO. USA. (6A), 215-228.
- Watzlaf, G. y Hyman, D. 1995. Limitations of passive systems for the treatment of mine drainage. *17th Annual National Association of Abandoned Mine Lands Conference*, Indiana, October, 186-199.
- Watzlaf, G. 1997a. Passive treatment systems for the treatment of mine drainage: anoxic limestone drains. *U.S. Department of Energy Technology Center*, Pittsburgh, 111-114.
- Watzlaf, G. 1997b. Passive treatment acid mine drainage in down-flow limestone systems. *U.S. Department of Energy Technology Center*, Pittsburgh, 233-244.
- Wieder, R.K. 1993. Ion input/output budgets for five wetlands constructed for acid coal mine drainage treatment. *Water Air Soil Pollution*, 71 (3-4), 231-270.
- Wildeman, T., Gusek, J. y Brodie, G. 1991. Wetland design for mining operations. Draft handbook presented at the 1991 American Society for Surface Mining and Reclamation Conference, Durango, CO.
- Wildeman, T., Dietz, J., Gusek, J., Morea, S. y Bates, E. 1993. Handbook for constructed wetlands receiving acid mine drainage. *Risk Reduction Engineering Laboratory Office of Research and Development*, U.S. EPA, Cincinnati, Ohio. EPA/5401R-93/523.
- Younger, P.L. 1997. The longevity of minewater pollution: a basis for decision-making. *The Science of the Total Environment*, 194/195, 457-466.

Younger, P.L. 1998. Design, construction and initial operation of full-scale compost-based passive systems for treatment of coal mine drainage and spoil leachate in the UK. *IMWA Symposium*, Johannesburg, 413-424.

Land Reclamation Center, West Virginia University, 18 pp.

Ziemkiewicz, P., Skousen, J. y Simmons, J. 2000. Cost benefit of passive treatment systems. *The National Mine*

Recibido: Noviembre 2001

Aceptado: Febrero 2002