

DOI: 10.24850/j-tyca-14-01-09

Notas

**Aplicación de un prototipo anóxico calizo para
tratamiento de drenajes ácidos producidos de forma
sintética, variando la concentración de Fe^{+2}**

**Application of an anoxic-limestone prototype for
treating acid drains produced synthetically, varying the
concentration of Fe^{+2}**

César René Blanco-Zúñiga¹, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9181-4944>

Nicolás Rojas-Arias², ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3358-2484>

¹Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Escuela de Ingeniería Ambiental, Grupo de Investigación GISABA, Tunja-Boyacá, Colombia, cesar.blanco@uptc.edu.co

²Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Escuela de Ingeniería Metalúrgica, Tunja-Boyacá, Colombia/Graduate Program in Materials Science and Engineering, Department of Materials Engineering, Federal University of São Carlos, São Carlos, Brazil, nicolas.rojas@estudante.ufscar.br



Autor para correspondencia: Nicolás Rojas-Arias,
nicolas.rojas@estudiante.ufscar.br

Resumen

Las explotaciones mineras asociadas con la extracción de carbón y esmeraldas en el departamento de Boyacá, Colombia, contribuyen en la generación de drenajes ácidos de mina (DAM), los cuales afectan los ecosistemas cercanos a la actividad minera. La aplicación de sistemas básicos como los drenajes anóxicos calizos (DAC) permiten contrarrestar la acidez presente en los DAM elevando el pH. Sin embargo, no pueden eliminar de manera significativa compuestos como los sulfatos y el hierro ferroso, contenidos en este tipo de residuos. Debido a lo anterior, el presente trabajo estudia el comportamiento de un drenaje ácido sintético (DAS) anóxico, tratado a través de un sistema de DAC, utilizando la roca caliza de la zona como futura posibilidad de aplicación para el tratamiento de residuos a nivel industrial. Las muestras sintéticas se analizaron con tiempos de retención hidráulica de 8, 16 y 24 h en condiciones anóxicas. Los resultados muestran una regulación del pH después de las 8 h de tratamiento. La alcalinidad de las muestras preparadas de Fe^{+2} de 10 y 100 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ alcanzan su pico máximo en este mismo periodo de tiempo, reduciendo la concentración de Fe^{+2} presente en las muestras de DAS en un 88 %, con un tiempo de retención de 24 h. El estudio demuestra que la aplicación de DAC para el tratamiento de este tipo de aguas disminuye



de forma significativa la concentración de Fe^{+2} , el cual puede estar asociado con la formación de carbonatos.

Palabras clave: drenaje ácido de mina (DAM), drenaje ácido sintético (DAS), drenaje anóxico calizo (DAC), tiempo de retención hidráulica, alcalinidad, Fe^{+2} .

Abstract

Mining operations associated with the extraction of coal and emeralds in the department of Boyacá, Colombia, contribute to the generation of acid mine drainage (AMD), which affects the ecosystems close to the mining activity. Applying basic systems such as limestone anoxic drains (DAC) make it possible to counteract the acidity present in the MAD by raising the pH. However, they cannot significantly remove sulfate and ferrous iron from the waste. Due to the above, this work studies the behavior of anoxic synthetic acid drainage (SAD), treated through a DAC system, using the area's limestone as a future possibility of application for the treatment of these wastes at an industrial level. Synthetic samples were analyzed with hydraulic retention times of 8, 16, and 24 hours under anoxic conditions. The results show pH regulation after 8 hours of treatment. The alkalinity of the prepared 10 and 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Fe^{+2} samples reach their maximum peak in this same period, reducing the Fe^{+2} concentration present in the DAS samples by 88% with a retention time of 24h. This study shows that the application of DAC to treat this type of

water significantly reduces the concentration of Fe^{+2} , which may be associated with the formation of carbonates.

Keywords: Acid Mine Drainage (AMD), synthetic acid drainage (SAD), Anoxic Limestone Drainage (DAC), Hydraulic Retention Time, alkalinity, Total Fe.

Recibido: 19/10/2020

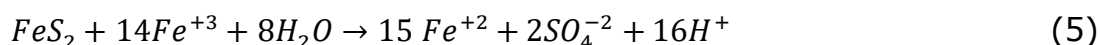
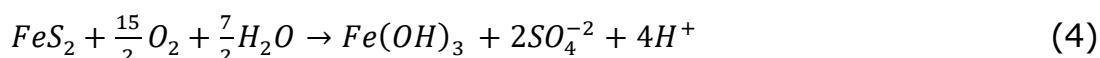
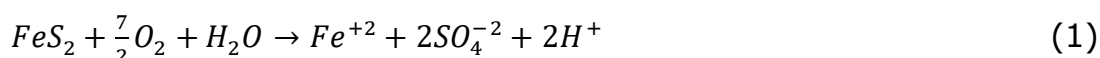
Aceptado: 09/09/2021

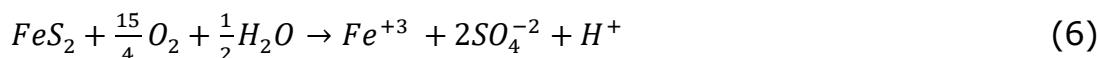
Introducción

Los drenajes ácidos de mina (DAM) son un contaminante ambiental asociado con las actividades mineras, los cuales se forman cuando los minerales sulfurados como la piritita (FeS_2) se exponen al agua y al oxígeno, liberando sulfatos en la solución. Las concentraciones de sulfatos pueden variar dependiendo de la zona y la actividad minera. Sin embargo, las aguas presentes en este tipo de actividades suelen presentar pH bajos, además de una alta salinidad y metales pesados tóxicos (Labastida *et al.*, 2019).

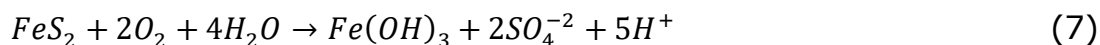


La principal fuente de generación de los DAM es la oxidación de minerales sulfurosos, los cuales se exponen inicialmente al medio ambiente por las actividades mineras. El mineral de pirita (FeS_2) es uno de los principales minerales responsables por la generación de DAM debido a su fácil oxidación cuando se expone al oxígeno, agua y microorganismos (Blodau, 2006; Chen *et al.*, 2014; Han, Youm, Oh, Cho, & Ahn, 2017; Pierre-Louis *et al.*, 2015). La oxidación de la pirita se representa por diferentes reacciones bajo distintas condiciones. Por ejemplo, las reacciones (1-6) presentan los procesos más comunes de oxidación de la pirita:





La reacción (7) resume todo el proceso de la oxidación de la pirita, donde el primer oxidante involucrado es el hierro ferroso (Fe^{+2}), el cual se transforma en hierro férrico (Fe^{+3}) para formar la fase de limonita ($Fe(OH)_3$), aprovechando el oxígeno molecular presente dentro del agua (Evangelou, 1995):



La regeneración del hierro férrico (que se reduce a ferroso en reacción con pirita) es la reacción clave que promueve la oxidación continua del mineral (Johnson & Hallberg, 2005), haciendo que este fenómeno se perpetúe en el tiempo.

La contaminación asociada con los DAM puede ser tratada por técnicas pasivas o activas (Skousen, Sexstone, & Ziemkiewicz, 2000; Waters, Santomartino, Cramer, Murphy, & Taylor, 2003). A diferencia de los tratamientos activos que agregan continuamente material neutralizante para contrarrestar la acidez, los tratamientos pasivos (óxicos y anóxicos) se construyen con material neutralizante para una vida útil de 25 años, por lo que no se requiere estar agregando insumos adicionales; estos sistemas son los más adecuados para complementar sistemas activos o ser implementados en minas cerradas o abandonadas,

ya que presentan una tasa de flujo y química más estable (Skousen *et al.*, 2000; Skousen & Ziemkiewicz, 2005). Los tratamientos activos requieren de equipos (tanques, mezcladores, bombas), operación regular, mantenimiento y dosificación continua con químicos, además de energía, por lo cual requieren un mayor costo para su operación; no obstante, son más confiables que los sistemas pasivos (Younger, Banwart, & Hedin, 2002). Dentro de las ventajas de los tratamientos activos se tiene lo siguiente: remoción efectiva de contaminantes presentes en los DAM (acidez y metales), control preciso del proceso para producir un agua con una química específica y una baja disponibilidad de área para su construcción (Trumm, 2010). Los DAC están generalmente limitados por una baja tasa de neutralización y de remoción de contaminantes metálicos si se comparan con los tratamientos activos (Yadav, 2015). La elección entre un sistema de tratamiento pasivo o activo depende de las características fisicoquímicas de las aguas a tratar. Los sistemas pasivos son deseables para tratar DAM con baja acidez ($< 800 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ de $\text{CaCO}_3 \cdot \text{l}^{-1}$) y bajos caudales; mientras que los sistemas activos se diseñan para trabajar con cualquier acidez, caudal, carga ácida y metálica. Comparando los dos sistemas, los tratamientos pasivos pueden proveer soluciones a bajo costo a menos que se usen de forma inapropiada (Taylor, Pape, & Murphy, 2005).

Los DAM pueden ser tratados mediante la aplicación de drenajes anóxicos calizos (DAC). Estos sistemas abióticos artificiales son utilizados para el tratamiento de tal tipo de drenajes, que están conformados por

celdas de roca caliza, generando alcalinidad de forma pasiva a medida que el agua anóxica circula a través de ellos. Bajo condiciones anóxicas, la caliza se recubre con hidróxidos de hierro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), disminuyendo su capacidad de alcalinización (Skousen, 1991). Para evitar dicho problema, las concentraciones de Fe^{+3} y O_2 del afluente deben estar por debajo de $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (Zipper, Skousen, & Jage, 2014). Sin embargo, se ha observado efectividad con concentraciones de $2 \text{ mgO}_2 \cdot \text{l}^{-1}$ y concentraciones de Fe^{+3} con porcentajes cercanos al 10 % del Fe total dentro de una muestra de agua ácida (Skousen *et al.*, 2000).

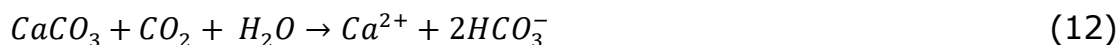
El sistema carbonato es el sistema amortiguador de ácidos más importante en aguas naturales, así como uno de los más complejos (Snoeyink & Jenkins, 1980). Las especies químicas que conforman el sistema carbonato incluyen el dióxido de carbono (CO_2), dióxido de carbono disuelto u acuoso ($\text{CO}_{2(\text{aq})}$), ácido carbónico (H_2CO_3), bicarbonato (HCO_3^-), carbonato (CO_3^-) y carbonato contenido en los sólidos como en el CaCO_3 . La disolución de la roca caliza (reacción (8)) es conocida por ser un proceso de superficie (Plummer, Parkhurst, & Wigley, 1979; Sverdrup & Warfvinge, 1985). La secuencia de reacción para la disolución del carbonato de calcio en aguas ácidas es descrita por Beam, Cravota III, Brady y Simth (1990), donde la alcalinidad producida en la reacción (9) está disponible para reacciones de neutralización:





Cuando se evalúa el uso de los DAC, es importante señalar que la disolución de la roca caliza depende de si el sistema es abierto (drenaje óxico calizo) o cerrado (DAC) (Snoeyink & Jenkins, 1980). Si se asume que un DAC es un sistema cerrado, la presión parcial del dióxido de carbono (P_{CO_2}) se vuelve muy importante en la tasa potencial de disolución de la roca caliza, y por ende en la generación de alcalinidad (Skousen, Ziemkiewicz, & McDonald, 2019). La constante de equilibrio para la reacción (10) es cerca de $10^{-2.8}$; y la gran mayoría de CO_2 producido durante por la reacción entre la caliza con el drenaje ácido está presente como ($CO_{2(aq)}$) (Manahan, 1991; Ziemkiewicz, Skousen, Brant, Sterner, & Lovett, 1997). A medida que la roca caliza se disuelve es producido CO_2 en forma gaseosa, el cual incrementa la presión de un sistema cerrado. El CO_2 producido continúa reaccionando con la roca caliza, produciendo más alcalinidad bicarbonato; por consiguiente, la tasa de solubilidad es dependiente de la disponibilidad de CO_2 (Jacobson & Langmuir, 1970), como puede observarse en las reacciones (11-12).





Bajo presión atmosférica Pco_2 de 0.0003 atmósferas, la disolución de CaCO_3 en agua pura generará el equivalente a $60\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ de alcalinidad equivalente de CaCO_3 (Snoeyink & Jenkins, 1980). A medida que Pco_2 se incrementa, la alcalinidad disponible para ser disuelta en el agua también lo hace (Lovell, 1973). Por otra parte, cuando el agua entra en contacto con roca caliza a una presión de 0.05 atmósferas (situación común para el agua subterránea en un terreno con presencia de carbonatos), ésta tendrá una alcalinidad aproximada de $360\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (Lovell, 1973; Hem, 1985). Teóricamente, en una atmósfera constituida en un 100 % de CO_2 ($\text{Pco}_2 = 1\text{ atm}$), el agua en contacto con la roca caliza podría obtener una alcalinidad tan grande como $1\,000\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (Lovell, 1973). La cantidad de alcalinidad que puede ser generada en un DAC es una función de su solubilidad, además de consideraciones cinéticas; el factor más importante es la presión parcial de CO_2 . La temperatura del agua, fuerzas iónicas de DAM, formación de complejos, efectos comunes de los iones, velocidad del agua, turbulencia y calidad de la roca caliza establecida en porcentaje de CaCO_3 también son factores importantes en el proceso (Nairn, Hedin, & Watzlaf, 1992).

Normalmente los DAC no se diseñan para la remoción de Fe^{+2} ; sin embargo, algunos estudios han demostrado la remoción de este elemento mediante procesos de oxidación parcial, formando oxihidróxidos y carbonatos debido a la presencia de radicales H^+ (Plummer *et al.*, 1979;

Zipper *et al.*, 2014). Las excavaciones de los DAC se diseñan para excluir la entrada de oxígeno deshabilitando la precipitación de hidróxidos metálicos y neutralizando el DAM por la disolución de la roca caliza (Bejan & Bunce, 2015; Santomartino & Webb, 2007). Las variables del proceso, como el tiempo de retención hidráulico (TRH), presión parcial P_{CO_2} , pH inicial, y tamaño y composición de roca caliza, entre otros, pueden afectar el proceso de generación de alcalinidad (Labastida *et al.*, 2019). Un TRH de 15 h puede permitir que se alcance un 85 % de la alcalinidad total, variando de 80 a 320 $mg \cdot l^{-1}$ de $CaCO_3$ (Watzlaf, Schroeder, & Kairies, 2000). A su vez, y dependiendo de la mineralogía del lugar, los DAM pueden presentar altas concentraciones de SO_4^{-2} (Watzlaf *et al.*, 2000; Skousen *et al.*, 2019). En sistemas de DAC tampoco se espera una reducción significativa de sulfatos (SO_4^{-2}) debido a la formación de yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Sin embargo, este proceso dependerá de la calidad de la caliza utilizada, por ejemplo, el contenido de Ca^{+2} que puede ofrecer (Skousen *et al.*, 2017).

Teniendo en cuenta lo anterior, el objetivo de este trabajo se enfoca en observar el efecto en el contenido de Fe^{+2} presente en muestras de drenajes ácidos sintéticos (DAS) producidos a escala de laboratorio, los cuales fueron tratados en sistemas de DAC mediante la implementación de roca caliza, como un estudio preliminar para la aplicación de este tipo de sistemas en el tratamiento de los drenajes ácidos de mina producidos en el departamento de Boyacá, Colombia. Los ensayos son realizados a

escala laboratorio, utilizando muestras sintéticas basadas en la concentración de Fe^{+2} .

Materiales y métodos

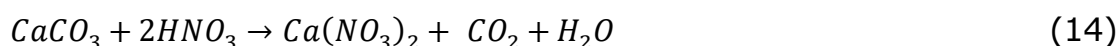
Muestras de DAS

Se prepararon tres muestras sintéticas anóxicas representativas de un drenaje ácido de mina, utilizando sulfato de hierro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) para proporcionar hierro ferroso (Fe^{+2}) y sulfatos (SO_4^{-2}); sulfito de sodio (NaSO_3) para la remoción del oxígeno disuelto en el agua (Freeman, Surridge, Matthews, Stewart, & Haygarth, 2018), con valores menores a $1 \text{ mgO}_2 \cdot \text{l}^{-1}$, y ácido nítrico (HNO_3) para disminuir el pH en un rango de 2 a 2.3 sin comprometer un incremento de iones de sulfato en el sistema debido al uso de otros reactivos, como el ácido sulfúrico, que podrían dificultar el control y las mediciones realizadas en el estudio. Aunque no es común que los DAM se contaminen por la presencia de

HNO₃, existe la posibilidad que se genere esa situación por la reacción en fase líquida de los óxidos de nitrógeno (NO_x – presentes en las descargas de emisiones contaminantes) con el vapor de agua atmosférico cuando se deposita de manera húmeda sobre el suelo (Rodhe, Crutzen, & Vanderpol, 1981). La reacción (13) describe el proceso:



Por otra parte, los explosivos hechos de nitrato de amonio (NH₄NO₃) o compuestos nitrogenados que son usados para la extracción de mineral, pueden contaminar los DAM con amoniaco (NH₄-N), nitratos (NO₃), metales y posiblemente sólidos suspendidos totales (SST) en elevadas concentraciones (Kuyucak, 1998). La ecuación de reacción del ácido nítrico con el carbonato de calcio es presentada por (Goodman, Underwood, & Grassian, 2000):



Como se observa en la reacción (14), la presencia de ácido nítrico en el DAS contribuye con la formación de nitrato de calcio, además de la producción de dióxido de carbono y agua. El CO₂ producido se considera un ácido débil (Naim *et al.*, 1992), el cual contribuye con la disolución de

roca caliza que conlleva a la formación de alcalinidad bicarbonato, tal y como se señala en la reacción (12).

El principio de preparación de las muestras se enfocó en la concentración de Fe^{+2} usando proporciones de 1, 10 y 100 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ basados en la variabilidad que puede presentar la concentración de esta especie metálica en los DAM de la región. Se utilizan tales concentraciones teniendo en cuenta criterios que sugiere la Organización Mundial de la Salud (OMS), por ejemplo, con concentraciones superiores al 0.3 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ de Fe se empiezan a generar olores ofensivos, además de un sabor metálico; esto destinado a muestras de agua potable. Por otra parte, en Colombia se recomienda una concentración máxima de 5 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ para aguas destinadas a uso agrícola teniendo en cuenta que el Fe no se considera un elemento tóxico, aunque sí afecta las condiciones óptimas para el uso del suelo en procesos agrícolas según el Decreto 1594 (junio 26 de 1984) (Contreras-Beltrán & García-Grajales, 2015; Lozano-Vergara, 2008). Asimismo, estudios previos en cuerpos de agua cercanos a la capital colombiana han revelado concentraciones de Fe que van desde pocos $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ hasta valores que superan los 100 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ en zonas de actividades mineras aledañas (Contreras-Beltrán & García-Grajales, 2015). Con base en lo anterior se busca observar el efecto que puede tener la variación en la concentración de Fe^{+2} en muestras de agua ácida anóxica para su tratamiento dentro de un sistema DAC.

Diseño y construcción del prototipo

La Figura 1 muestra el esquema del sistema utilizado para este estudio. El sistema se construyó en policloruro de vinilo con una longitud de 1 m y diámetro de 6", el cual fue sellado con acoples removibles e incorporado un sistema de recirculación de agua de bajo caudal por medio de una bomba peristáltica de 12 V. Se adicionó una válvula de evacuación al sistema para permitir la salida del aire atrapado y un llenado completo con el DAS, facultando la saturación completa del lecho calizo en ausencia de oxígeno atmosférico. De esta forma, el sistema permite simular la operación de un sistema DAC a escala real. La cantidad de aire atrapado en el sistema es mínima, por lo cual su posible influencia durante el tratamiento del DAS no se validó.

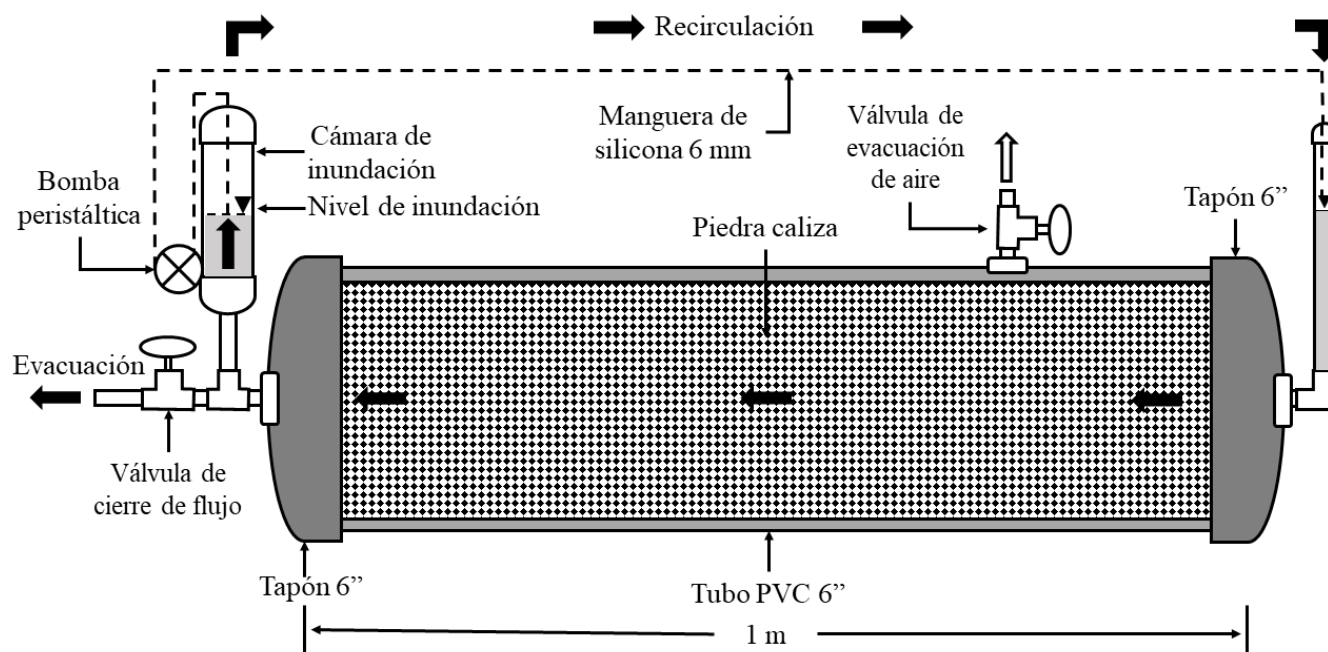


Figura 1. Esquema del prototipo del sistema anóxico calizo.

La roca caliza utilizada se recolectó de la cantera Metrópolis (km 6.6 vía Monquirá-Arcabuco), ubicada en la región de Boyacá, Colombia, la cual se caracterizó mediante la técnica de polvos por difracción de rayos X, utilizando un difractómetro PanAnytical con fuente de cobalto y $\lambda = 1.75 \text{ \AA}$ (Incitema, 2018), analizado mediante el *software* HighScore-Plus y análisis granulométrico mediante norma ASTM E-11, ASTM C-136 y ASTM (2010), y Statements y Ag (2014).

Operación del prototipo

El sistema se llenó en su totalidad con roca caliza, la cual posee un tamaño que varía de $\frac{1}{2}$ " a $\frac{1}{4}$ ", teniendo como base una porosidad del lecho calizo del 45 %. El sistema se trabajó por completo en horizontal, asegurando la remoción total de aire en el interior del dispositivo. La bomba peristáltica instalada se operó de manera programable por periodos de 25 minutos de funcionamiento, en intervalos de 3 h durante 24 h, garantizando la recirculación del DAS y un mejor contacto de éste con el lecho calizo reactivo. Se hicieron tres réplicas por tipo de muestra.

Toma y análisis de muestras

Se tomaron muestras de 50 ml del DAS después de 8, 16 y 24 h de TRH. Las muestras se filtraron y posteriormente se analizaron los parámetros de pH, usando un pH-metro SCHOTT Handylab pH11; oxígeno disuelto (OD) mediante oxímetro Hach-flexi HQ30d US Pat. 6912050,

estableciendo un valor referencia de concentración de saturación del OD de $7 \text{ mgO}_2 \cdot \text{l}^{-1}$, obtenido a partir de una muestra de agua sin alterar a una presión atmosférica de 740 hPa, 2 700 msnm y una temperatura ambiente de 17.5°C (Sander, 2015); hierro total (Fe^{+2}) por método colorimétrico SM3500 Fe-B y medición de sulfatos (SO_4^{-2}) por método turbidimétrico SM 4500- SO_4^{-2} E, y alcalinidad y acidez a partir del método titulométrico SM2320B y SM2310B, respectivamente.

Resultados y discusión

La Figura 2 muestra el espectro de difracción obtenido para la roca caliza utilizado en este trabajo. La composición semicuantitativa de las fases minerales presentes dentro de la roca caliza se hizo mediante la aplicación del *software* HighScore-Plus de PanAnalytical. Se observa la presencia de calcita (CaCO_3) (73.2 %), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) (9.3 %), y magnesita (MgCO_3) (0.5 %), además de presencia en silicatos, los cuales conforman un 17 % de la muestra, siendo agregados típicos de este tipo de minerales (Carlos, Barrios, Lucia, Castro, & Arenas, 2018). La suma de estos carbonatos (CO_3^{-2}) conforman el 83 % de la composición de la roca caliza utilizada dentro de este estudio. Tal concentración de carbonatos en el

mineral permite obtener un grado óptimo de alcalinidad (Watzlaf *et al.*, 2000).

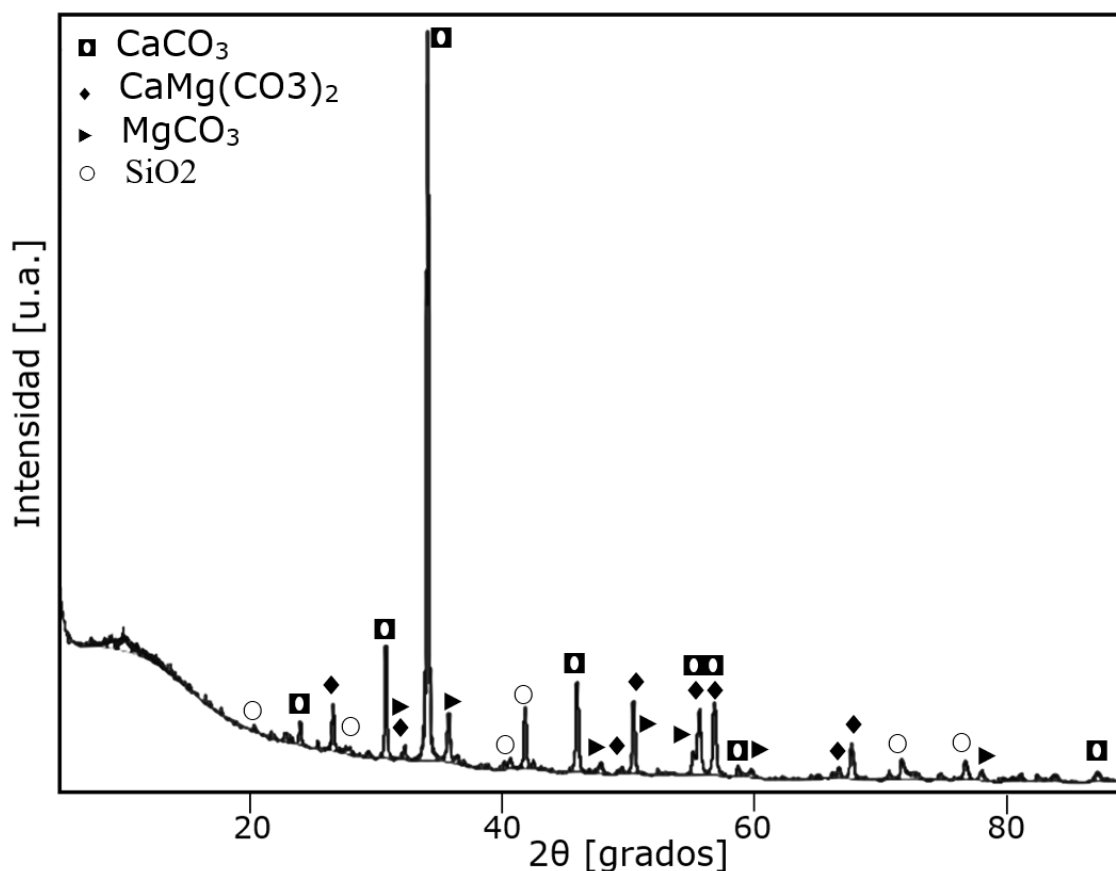


Figura 2. Patrón de DRX de la caliza trabajada en este estudio.

Los resultados de análisis granulométrico se presentan en la Figura 3. Para este estudio, la muestra de mineral no se sometió a procesos mecánicos de trituración o molienda previos. Se observa que el 73.8 %

de la muestra se presenta en un rango de tamaños entre 6.35 y 12.7 mm; el tamaño de $\frac{1}{4}$ " es el más representativo, estableciéndose en un valor de 42.3 %, clasificándose como agregado grueso (grava), lo cual favorece un incremento en el área superficial del material. Las partículas del mineral con un tamaño de partícula fuera del rango establecido (p. ej., 6.35 y 12.7 mm) no se aprovecharon en este estudio. La eliminación de partículas de tamaño fino evita el taponamiento del sistema y facilita el paso de fluidos. Asimismo, el control de un tamaño de partícula fina permitirá una mayor superficie de contacto que podrá actuar con el DAM (Labastida *et al.*, 2019).

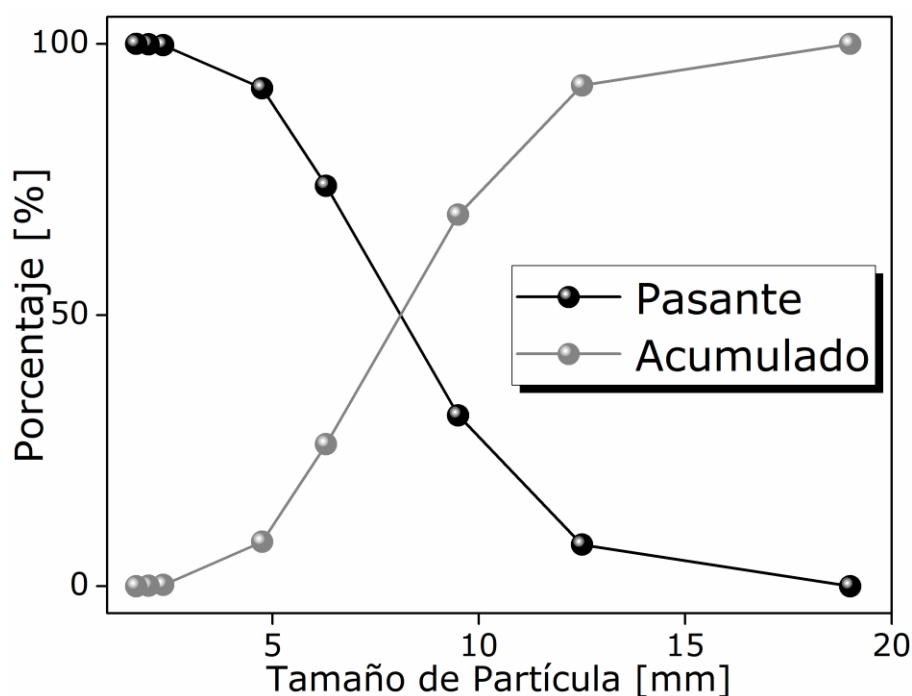


Figura 3. Curvas granulométricas de la roca caliza.

Los resultados obtenidos en este trabajo se presentan en forma de gráficos, realizados en función del tiempo de tratamiento de 0, 8, 16 y 24 h para las diferentes muestras preparadas con concentraciones de Fe de 1, 10 y 100 mg·l⁻¹. La Figura 4 muestra el comportamiento de la alcalinidad, acidez, remoción de sulfatos, remoción de Fe, variación del pH y OD para los TRH de 8, 16 y 24 h. Los valores de alcalinidad se sitúan en el rango de 80 a 320 mg·l⁻¹ de CaCO₃, comparables con los valores observados en la literatura (Skousen *et al.*, 2017).

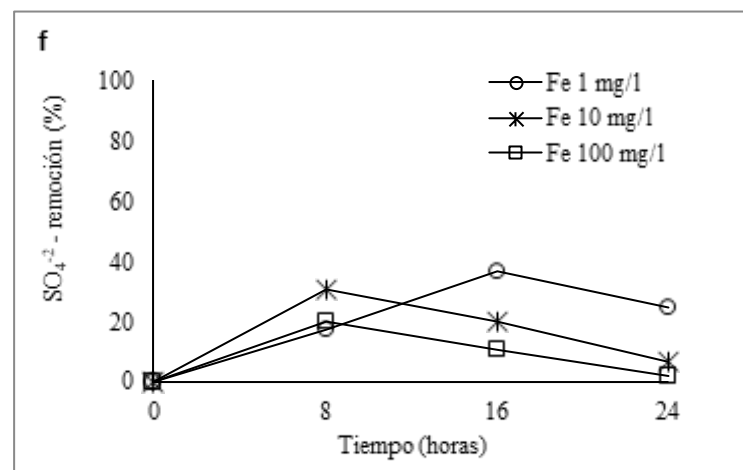
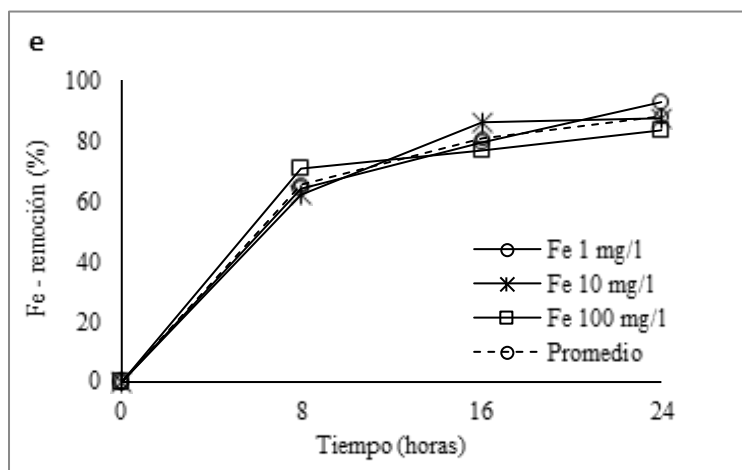
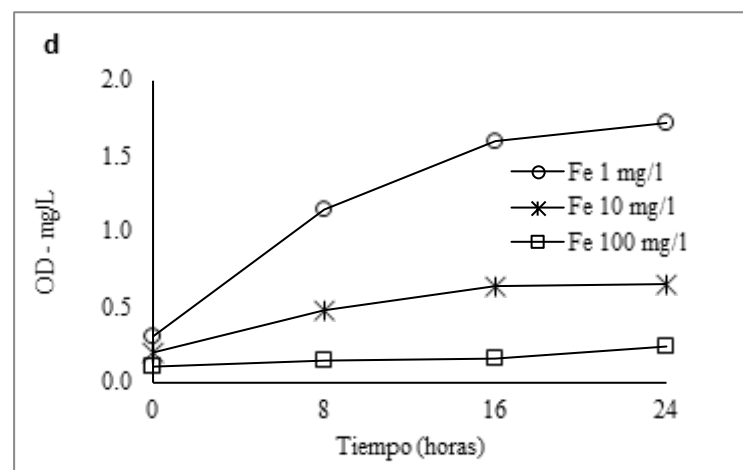
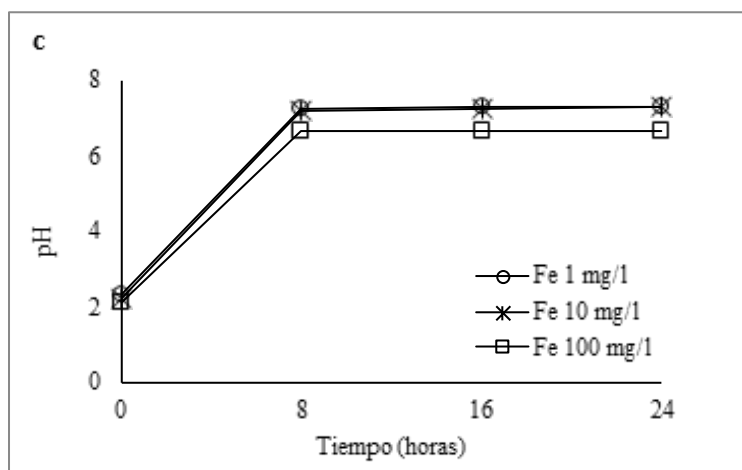
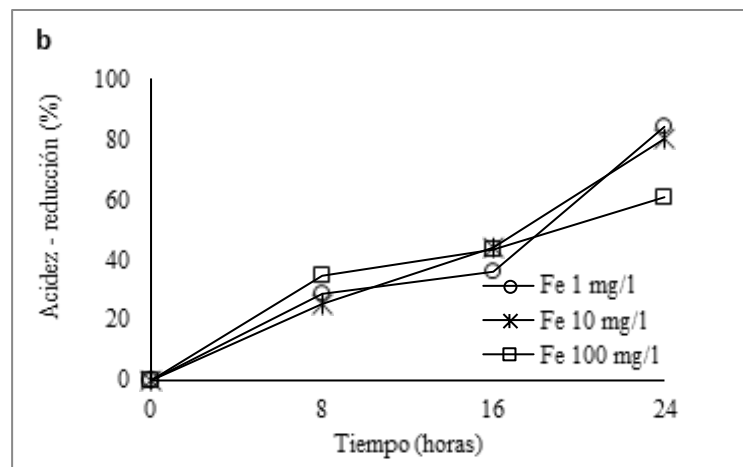
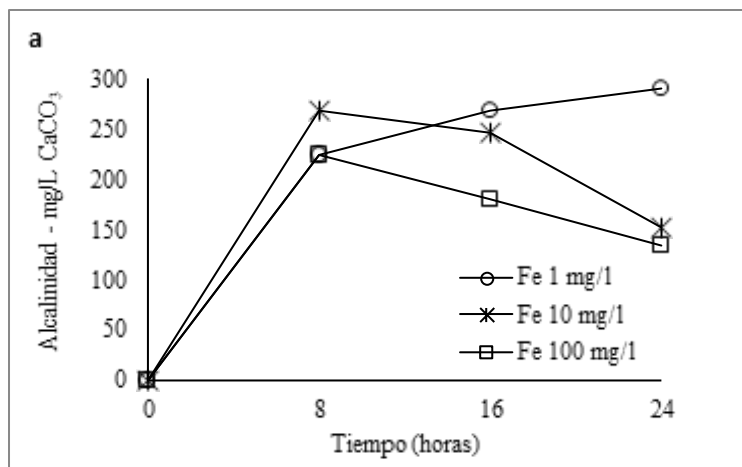


Figura 4. Comportamiento fisicoquímico de las muestras de DAS trabajadas por DAC en: a) alcalinidad; b) acidez; c) pH; d) oxígeno disuelto (OD); e) porcentaje de reducción de Fe, y f) porcentaje de remoción de iones sulfato.

La Figura 4a presenta el comportamiento de alcalinidad en cada una de las muestras trabajadas. El valor máximo de alcalinidad se obtuvo para una concentración de hierro de $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ con un TRH de 24 h, con un valor de $291.2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ de CaCO_3 . Las muestras con concentraciones de 10 y $100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ de Fe obtuvieron una alcalinidad máxima después de las 8 h de TRH, seguidas de una alta tasa de descenso significativo. El manejo de roca caliza con tamaños de partícula relativamente pequeños, por ejemplo, inferior a 1", además de una óptima distribución de tamaño de partícula, permite un incremento del área superficial del lecho calizo, favoreciendo la tasa de regulación de pH y alcalinidad en el sistema (Labastida *et al.*, 2019), disminuyendo la acidez del fluido.

En un sistema DAC, la acidez puede estar en un rango de 170 a $200 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ de CaCO_3 y los porcentajes de reducción en un rango de 50 a 80 % (Skousen *et al.*, 2017; Ziemkiewicz, Skousen, & Simmons, 2003). La Figura 4b muestra los cambios de acidez durante el tratamiento de las DAS. La concentración más alta de acidez se obtuvo para la muestra de Fe de $100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, con una concentración de $920 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ de CaCO_3 , la cual disminuyó hasta $360 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ después de 24 h de TRH. El porcentaje de remoción en este caso se estableció en 60.87 %. Por otra parte, los

rangos de remoción de acidez para las concentraciones de Fe de 1 y 10 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ superaron el 80 %.

Se observa una reducción en la tasa de remoción de acidez de la muestra entre las 8 h de TRH. Este estancamiento se ve acompañado por una regulación del pH en todas las muestras, como puede observarse en la Figura 4c, así como una disminución repentina de la alcalinidad ($\text{CaCO}_3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) en las muestras con una concentración de 10 y 100 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ de Fe^{+2} CaCO_3 . El incremento máximo del pH se logra en las primeras 8 h de TRH, estabilizándose en un valor promedio de 7.3 para las concentraciones de Fe de 1 y 10 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Sin embargo, para la concentración de Fe de 100 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, el valor máximo alcanzado de pH fue de 6.66, el cual presentó el menor porcentaje de reducción de acidez en la muestra. Independientemente de las concentraciones de preparación de Fe^{+2} , el comportamiento frente su remoción dentro del sistema DAC es muy similar. Como se puede observar, la remoción de Fe^{+2} aumenta en función del TRH para los tres casos analizados. Para la concentración más alta de Fe^{+2} , el valor de pH obtenido fue menor y esto se puede deber en gran medida a una mayor reactividad en la producción de acidez protónica (H^+), la cual puede influir en la producción de alcalinidad y, en consecuencia, en la remoción de la acidez.

El comportamiento de descenso en la alcalinidad después de 8 h de TRH para las concentraciones de Fe de 10 y 100 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ puede sugerir que el sistema produce una liberación en exceso de acidez (H^+), la cual

permite la formación de siderita (FeCO_3), como se presenta a continuación (reacciones 15-16):



La roca caliza neutraliza el ácido del DAS y adiciona alcalinidad por el bicarbonato formado. También puede producirse agua y dióxido de carbono y ácido carbónico con base en las siguientes reacciones (17-19):



No obstante, es necesario realizar una caracterización y análisis de los precipitados que son generados durante el proceso, los cuales estarán asociados con las condiciones del entorno, como características físicas y químicas del fluido y caliza utilizados. Se espera realizar un análisis más

concreto sobre los fenómenos fisicoquímicos que envuelven esta etapa en estudios posteriores, haciendo uso de los datos obtenidos con las muestras de DAS para un análisis posterior en muestras de DAM obtenidas en los procesos mineros llevados a cabo dentro de la región de Boyacá, Colombia. En ausencia de O₂ atmosférico, la remoción de Fe⁺² del DAS preparado con una concentración de Fe de 1 mg·l⁻¹ se da por oxidación mediante la reacción entre el Fe⁺² disuelto dentro de la solución y el CaCO₃ presente en la caliza mediante la siguiente reacción química (20) (Aduvire, 2006):



La Figura 4d muestra los valores de concentración de OD obtenidos en este trabajo. A partir de tal dato se establecieron los porcentajes de saturación en función del TRH, obteniéndose una saturación máxima de 24.82 % (1.72 mgO₂·l⁻¹) a las 24 h para el DAS con Fe de 1 mg·l⁻¹. Para las concentraciones de Fe de 10 y 100 mg·l⁻¹, el OD permaneció dentro del rango recomendado de operación del sistema DAC, por ejemplo, 1 mgO₂·l⁻¹ (Zipper *et al.*, 2014). La concentración de OD en la muestra con 1 mg·l⁻¹ de Fe⁺² aún está dentro del rango de funcionamiento para el cual el DAC todavía es efectivo (< 2 mgO₂·l⁻¹), considerando que el blindaje en la roca caliza por la formación de yeso es despreciable (Skousen *et al.*, 2000). Sin embargo, los valores de OD para una aplicación práctica, como sistemas de riego, cultivo o acuicultura aún son bastante bajos, por lo que

se requiere de la aplicación de etapas de aireación después del tratamiento de DAS en sistemas de DAC.

Debido a la baja cantidad de OD, como se observa en la Figura 4d, donde las muestras preparadas presentan una concentración de OD inicial inferior al $0.5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, se favorece la hidrólisis con el agua (Nordstrom, Blowes, & Ptacek, 2015). Bajo estas circunstancias se presume que el Fe^{+2} terminó por formar precipitados de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ mediante la transformación de Fe^{+2} a Fe^{+3} , que permite la formación de hidróxidos de hierro. También pueden formarse hidróxidos a partir de Fe^{+2} en forma de $\text{Fe}(\text{OH})_2$; sin embargo, se requieren condiciones con un pH superior a 8.0 (Demchak, Morrow, & Skousen, 2001). Por otra parte, la solubilidad del $\text{Fe}(\text{OH})_2$ comienza a disminuir levemente en valores de pH superiores a 6.5 (Chai *et al.*, 2020; Scholz & Kahlert, 2015). Para las concentraciones de Fe de 10 y $100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, la baja concentración de OD remanente en el DAS no es suficiente desde el punto de vista estequiométrico para oxidar el Fe^{+2} . Sin embargo, los análisis revelaron una reducción promedio equivalente al 87.99 % del Fe^{+2} a 24 h de TRH.

La Figura 4e muestra el comportamiento de remoción de Fe en las muestras de DAS en cada uno de los intervalos estudiados. La reducción encontrada en los tres tipos de muestras presentó un comportamiento similar, presentando valores de remoción promedio de hierro (Fe^{+2}) de 65.64, 80.85 y 87.99 % para tiempos de retención de 8, 16 y 24 h, respectivamente. Estos porcentajes de remoción están asociados con la formación de precipitados del Fe^{+2} en ausencia de oxígeno. Estudios

hechos a escala piloto utilizando un sistema DAC revelaron la reducción de hierro en porcentaje promedio equivalente de 67.7 %, asociado con un incremento de pH de 7.16 durante un periodo de contacto del DAS con el lecho calizo de 30 minutos. No obstante, este trabajo no realiza un énfasis con el tipo de especie de Fe trabajado (p. ej., total, Fe^{+2} , Fe^{3+}) (Kusin, Shayeeda, & Misbah, 2013).

Esta situación pone en evidencia que los DAC tienen la capacidad de remover Fe^{+2} en ausencia de OD mediante la formación de precipitados como carbonatos (Fernando, Ilankoon, Syed, & Yellishetty, 2018; Rakotonimaro, Neculita, Bussière, Genty, & Zagury, 2018). Sin embargo, desde el punto de vista operacional a escala real, tal situación generaría fallas en el sistema, pues los carbonatos pueden alcanzar su máxima solubilidad en la solución para luego precipitarse dentro del lecho calizo, taponando la porosidad del medio, generando problemas de contacto y disminuyendo los tiempos de retención en el tratamiento anóxico. Generalmente los DAC no se diseñan ni se construyen para remover Fe^{+2} ya que en estado anóxico éste no se oxida (Sandlin, Langman, & Moberly, 2020; Skousen *et al.*, 2017).

La Figura 4f muestra la concentración de iones sulfato en cada una de las muestras trabajadas. Los DAS presentan altas concentraciones de SO_4^{-2} (Aduvire, 2006), por lo cual no se espera que haya una reducción significativa de éstos en un sistema DAC a menos que se produzcan incrustaciones de yeso (Jouini, Rakotonimaro, Neculita, Genty, & Benzaazoua, 2019).

El valor más alto de reducción de sulfatos fue obtenido para la concentración de Fe de $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, estableciéndose en 36.76 % a las 16 h de TRH. Por otra parte, los porcentajes de reducción para las concentraciones de Fe de 10 y $100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ fueron de 34.54 y 19.85 % a las 8 h de TRH, respectivamente. Los largos periodos de retención muestran una baja remoción de iones sulfato, afectando el proceso de restauración del DAS. Este comportamiento se debe a la baja sorción de Fe-oxihidróxidos debido a la carencia de una cantidad suficiente de OD dentro del sistema para que ocurra dicha reacción, teniendo en cuenta la aplicación de un sistema anóxico en este estudio, y la pasivación de la superficie de la roca caliza, causado por la formación de pátinas de yeso en la superficie (Fernando *et al.*, 2018). El comportamiento observado en la reducción de sulfatos es poco predecible para las diferentes concentraciones de Fe trabajadas. Se espera realizar estudios y análisis con un mayor detalle de dicho fenómeno en trabajos posteriores, aplicando muestras de DAS de la región de Boyacá, Colombia.

Dentro de este estudio se observó la posibilidad de aplicación de un sistema prototipo DAC en el tratamiento de un DAS variando la concentración de Fe^{+2} presente en las muestras. Los resultados obtenidos en este estudio permiten establecer que la especie metálica de hierro ferroso presente es susceptible de ser removido por estos sistemas debido al proceso de carbonatación (formación de siderita en un caso de estudio) (Hedin & Watzlaf, 1994). Se excluye del proceso de remoción de hierro ferroso la posible formación de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, dado que la insolubilidad de este

precipitado comienza levemente a pH superiores de 7.0 (Skousen *et al.*, 1999), y se establece completamente a pH superiores a 8.0 (Demchak *et al.*, 2001; Hem & Cropper, 1962). Teniendo en cuenta que no se forma $\text{Fe}(\text{OH})_2$ que recubra la superficie de la roca caliza, también se evita el atrapamiento de Fe^{+2} por formación de yeso, aunque no se descarta una reducción asociada con el fenómeno de adsorción sobre la superficie del lecho (Watzlaf *et al.*, 2000). Las situaciones mencionadas ponen en contexto una posible falla en la implementación de estos sistemas, ya que la presencia de carbonatos podría obstruir la porosidad del medio, reduciendo el tiempo de retención hidráulica, así como la eficacia del tratamiento. Bajo la circunstancia observada, los sistemas DAC deben ser diseñados con un sistema de retrolavado que permita la evacuación de precipitados formados en su interior de manera periódica.

Conclusiones

En este trabajo se estudió la aplicabilidad de un sistema prototipo DAC en el tratamiento de un DAS anóxico, evaluando la tasa de remoción de Fe^{+2} presente en diferentes concentraciones.



Se observó una reducción significativa del Fe^{+2} contenido en cada una de las muestras DAS con un comportamiento similar, independientemente de la concentración de este elemento. Los resultados obtenidos presentan una tasa de remoción óptima de este elemento sin comprometer el funcionamiento del sistema a corto plazo (etapa de experimentación a escala de laboratorio). Al evaluar el comportamiento de la alcalinidad, se evidenció una reducción significativa para las muestras DAS de 10 y 100 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, probablemente asociada con la producción de acidez debido a la carga metálica; sin embargo, los valores finales se encuentran en un rango en el que este tratamiento pasivo sigue siendo operacional.

La baja concentración de OD, la disponibilidad de calcita (CaCO_3) y la presencia de bicarbonato (HCO_3^-) pueden favorecer la generación de precipitados carbonatados a partir de la reacción del Fe^{+2} , liberando acidez en la solución. Dicha situación podría generar problemas asociados con taponamientos del sistema, desfavoreciendo su implementación como tratamiento pasivo de los DAM para aguas ácidas anóxicas fuertemente cargadas con Fe^{+2} . Por otra parte, la precipitación de los carbonatos metálicos (p. ej., a partir de especies metálicas como Fe, Al y Mn representativas de los DAM) podría disminuir la porosidad y reactividad del lecho calizo, reduciendo en cierta medida la producción de alcalinidad, afectando la eficacia del tratamiento. Bajo esta circunstancia específica es necesario rediseñar estos sistemas con dispositivos que permitan la evacuación de precipitados por la parte inferior, evitando así su

colmatación, prolongando su vida útil. Se pretende estudiar tal situación de forma más detallada.

Los autores expresan su motivación en el desarrollo de esta investigación, y se espera estudiar el comportamiento y la viabilidad de este tipo de sistemas a escala piloto e industrial, utilizando los DAM producidos en la región de Boyacá, Colombia, dentro de trabajos futuros.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al departamento de Ingeniería Ambiental de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia por suministrar los materiales y recursos necesarios para el buen desarrollo de esta investigación.

Referencias

Aduvire, O. (2006). *Drenaje ácido de mina: generación y tratamiento*. Madrid, España: Instituto Geológico y Minero de España, Dirección de Recursos Minerales y Geoambiente.

ASTM, American Society for Testing and Materials. (2010). *ASTM E11-09: Standard Specification for Woven Wire Test Sieve Cloth and Test Sieves* (ASTM E11-09). Recuperado de <https://doi.org/10.1520/E0011-09E01.2>

Beam, R. L., Cravota III, C. A., Brady, K. B., & Simth, M. W. (1990). *Effectiveness of the addition of alkaline materials at surface coal*



mines in preventing or abating acide mine drainage: Part 1.
Recuperado de <https://doi.org/10.21000/JASMR90010221>

Bejan, D., & Bunce, N. J. (2015). Acid mine drainage: Electrochemical approaches to prevention and remediation of acidity and toxic metals. *Journal of Applied Electrochemistry*, 45(12), 1239-1254. Recuperado de <https://doi.org/10.1007/s10800-015-0884-2>

Blodau, C. (2006). A review of acidity generation and consumption in acidic coal mine lakes and their watersheds. *Science of the Total Environment*, 369(1-3), 307-332. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.05.004>

Carlos, J. A. N., Barrios, B., Lucia, M., Castro, M., & Arenas, S. M. (2018). Prospectiva estratégica en los procesos de extracción y del beneficio de la roca caliza en el norte del Cesar, Colombia. *Revista Agunkuya*, 4, 1-14.

Chai, Y., Qin, P., Zhang, J., Wu, Z., Li, T., Xu, W., & Sun, H. (2020). Experimental study and application of dolomite aeration oxidation filter bed for the treatment of acid mine drainage. *Minerals Engineering*, 157, 106560. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106560>

Chen, Y., Li, J., Chen, L., Hua, Z., Huang, L., Liu, J., Xu, B., Liao, B., & Shu, W. (2014). Biogeochemical processes governing natural pyrite oxidation and release of acid metalliferous drainage. *Environmental Science & Technology*, 48(10), 5537-5545. Recuperado de <https://doi.org/10.1021/es500154z>



- Contreras-Beltrán, B. A., & García-Grajales, J. A. (2015). *Análisis de la calidad físico-química del agua en la quebrada el santuario por la explotación de hierro en el municipio de Ubalá - Cundinamarca*. Bogotá, Colombia: Universidad Libre de Colombia.
- Demchak, J., Morrow, T., & Skousen, J. (2001). Treatment of acid mine drainage by four vertical flow wetlands in Pennsylvania. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 1(1), 71-80. Recuperado de <https://doi.org/10.1144/geochem.1.1.71>
- Evangelou, V. P. (1995). *Pyrite oxidation and its control - solution chemistry, surface chemistry, acid mine drainage (AMD), molecular oxidation mechanisms, microbial role, kinetics, control, ameliorates and limitations, microencapsulation*. New York, USA: CRC Press.
- Fernando, W. A. M., Ilankoon, I. M. S. K., Syed, T. H., & Yellishetty, M. (2018). Challenges and opportunities in the removal of sulphate ions in contaminated mine water: A review. *Minerals Engineering*, 117(December 2017), 74-90. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.12.004>
- Freeman, A. I., Surridge, B. W. J., Matthews, M., Stewart, M., & Haygarth, P. M. (2018). New approaches to enhance pollutant removal in artificially aerated wastewater treatment systems. *Science of the Total Environment*, 627, 1182-1194. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.261>
- Goodman, A. L., Underwood, G. M., & Grassian, V. H. (2000). A laboratory study of the heterogeneous reaction of nitric acid on calcium

carbonate particles. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 105(D23), 29053-29064. Recuperado de <https://doi.org/10.1029/2000JD900396>

Han, Y. S., Youm, S. J., Oh, C., Cho, Y. C., & Ahn, J. S. (2017). Geochemical and eco-toxicological characteristics of stream water and its sediments affected by acid mine drainage. *CATENA*, 148, 52-59. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.catena.2015.11.015>

Hedin, R. S., & Watzlaf, G. R. (1994). The effects of anoxic limestone drains on mine water chemistry. *Journal American Society of Mining and Reclamation*, 1994(1), 185-194. Recuperado de <https://doi.org/10.21000/JASMR94010185>

Hem, J. D. (1985). *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water* (Supply Paper, 2254). New York, USA: US Geological Survey Water.

Hem, J. D., & Cropper, W. H. (1962). Chapter A: Survey of ferrous-ferric chemical equilibria and redox potentials. *Chemistry of Iron in Natural Water*, 1-33. Washington, D.C., USA. U.S. Government Publishing Office.

Incitema, Instituto para la Investigación e Innovación en Ciencia y Tecnología de Materiales. (2018). *Análisis de falla y evaluación de materiales*. Boyacá, Colombia: Instituto para la Investigación e Innovación en Ciencia y Tecnología de Materiales.

Jacobson, R. L., & Langmuir, D. (1970). The chemical history of some



spring waters in carbonate rocks. *Ground Water*, 8(3), 5-9.
Recuperado de <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1970.tb01302.x>

Johnson, D. B., & Hallberg, K. B. (2005). Acide mine drainage remediation options: A review. *Science of the Total Environment*, 338, 3-14.

Jouini, M., Rakotonimaro, T. V., Neculita, C. M., Genty, T., & Benzaazoua, M. (2019). Stability of metal-rich residues from laboratory multi-step treatment system for ferriferous acid mine drainage. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(35), 35588-35601. Recuperado de <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04608-1>

Kusin, F. M., Shayeeda, A., & Misbah, A. (2013). A comparative study of anoxic limestone drain and open limestone channel for acidic raw water treatment. *Environmental Engineering Science*. 06, 87-92.

Kuyucak, N. (1998). Mining, the environment and the treatment of mine effluents. *International Journal of Environment and Pollution*, 10(2), 315. Recuperado de <https://doi.org/10.1504/IJEP.1998.005151>

Labastida, I., Armienta, M. A., Lara, R. H., Briones, R., González, I., & Romero, F. (2019). Kinetic approach for the appropriate selection of indigenous limestones for acid mine drainage treatment with passive systems. *Science of the Total Environment*, 677, 404-417. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.373>

Lovell, H. L. (1973). An appraisal of neutralization processes to treat coal mine drainage. *U.S. EPA Report EPA-670/2-73-093*, 72-98.

- Lozano-Vergara, A. (2008). *Resolución 5731 de 2008: por la cual se deroga la resolución 1813 de 2006 y se adoptan nuevos objetivos de calidad para los ríos Salitre, Fucha, Tunjuelo y el Canal Torca en el Distrito Capital*. Bogotá, Colombia. Secretaría Distrital de Ambiente.
- Manahan, S. E. (1991). *Environmental Chemistry* (4th ed). New York, USA. CRC Press.
- Nairn, R. W., Hedin, R. S., & Watzlaf, G. R. (1992). Generation of alkalinity in an anoxic limestone drain. *Journal American Society of Mining and Reclamation*, 1992(1), 206-219. Recuperado de <https://doi.org/10.21000/JASMR92010206>
- Nordstrom, D. K., Blowes, D. W., & Ptacek, C. J. (2015). Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update. *Applied Geochemistry*, 57, 3-16. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.02.008>
- Pierre-Louis, A. M., Yu, H., Shumlas, S. L., Van Aken, B., Schoonen, M. A. A., & Strongin, D. R. (2015). Effect of phospholipid on pyrite oxidation and microbial communities under simulated acid mine drainage (AMD) conditions. *Environmental Science & Technology*, 49(13), 7701-7708. Recuperado de <https://doi.org/10.1021/es505374g>
- Plummer, L. N., Parkhurst, D. L., & Wigley, M. L. (1979). *Critical review of the kinetics of calcite dissolution and precipitation* (ACS Symposium Series, 93) (pp. 537-573). Washington, DC, USA: American Chemical Society.

- Rakotonimaro, T. V., Neculita, C. M., Bussière, B., Genty, T., & Zagury, G. J. (2018). Performance assessment of laboratory and field-scale multi-step passive treatment of iron-rich acid mine drainage for design improvement. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(18), 17575-17589. Recuperado de <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1820-x>
- Rodhe, H., Crutzen, P., & Vanderpol, A. (1981). Formation of sulfuric and nitric acid in the atmosphere during long-range transport. *Tellus*, 33(2), 132-141. Recuperado de <https://doi.org/10.3402/tellusa.v33i2.10703>
- Sander, R. (2015). Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(8), 4399-4981.
- Sandlin, W., Langman, J., & Moberly, J. (2021). A review of acid rock drainage, seasonal flux of discharge and metal concentrations, and passive treatment system limitations. *International Journal of Mining, Reclamation and Environment*, 35(1) 34-47. Recuperado de <https://doi.org/10.1080/17480930.2020.1728035>
- Santomartino, S., & Webb, J. A. (2007). Estimating the longevity of limestone drains in treating acid mine drainage containing high concentrations of iron. *Applied Geochemistry*, 22(11), 2344-2361. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.04.020>
- Scholz, F., & Kahlert, H. (2015). The calculation of the solubility of metal hydroxides, oxide-hydroxides, and oxides, and their visualisation in

logarithmic diagrams. *ChemTexts*, 1(1), 1-9. Recuperado de <https://doi.org/10.1007/s40828-015-0006-0>

Skousen, J., Sexstone, A., Cliff, J., Sterner, P., Calabrese, J., & Ziemkiewicz, P. (1999). Acid mine drainage treatment with a combined wetland/anoxic limestone drain: Greenhouse and field systems. *Journal American Society of Mining and Reclamation*, 1999(1), 621-633. Recuperado de <https://doi.org/10.21000/jasmr99010621>

Skousen, J., & Ziemkiewicz, P. F. (2005). Performance of 116 passive treatment systems for acid mine drainage. *Proceedings, National Meeting of the American Society of Mining and Reclamation -ASMR*. Lexington, USA: ASMR.

Skousen, J. G., Sexstone, A., & Ziemkiewicz, P. F. (2000). Acid mine drainage treatment and control. In: Barnhisel, R., Daniels, W., & Darmody, R. (eds.). *Reclamation of drastically disturbed lands* (pp. 131-168). Madison, USA: American Society of Agronomy.

Skousen, J. (1991). Anoxic limestone drains for acid mine drainage treatment. *Green Lands*, 21(January 1991), 30-35.

Skousen, J., Zipper, C. E., Rose, A., Ziemkiewicz, P. F., Nairn, R., McDonald, L. M., & Kleinmann, R. L. (2017). Review of passive systems for acid mine drainage treatment. *Mine Water and the Environment*, 36(1), 133-153. Recuperado de <https://doi.org/10.1007/s10230-016-0417-1>

- Skousen, J. G., Ziemkiewicz, P. F., & McDonald, L. M. (2019). Acid mine drainage formation, control and treatment: Approaches and strategies. *Extractive Industries and Society*, 6(1), 241-249. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.exis.2018.09.008>
- Snoeyink, V. L., & Jenkins, D. (1980). *Water chemistry*. New Jersey, USA: John Wiley & Sons.
- Statements, B., & Ag, C. (2014). *ASTM C136/C136M: Standard Test Method for Sieve Analysis of Fine and Coarse Aggregates* (ASTM C136/C136M). Recuperado de <https://doi.org/10.1520/C0136>
- Sverdrup, H., & Warfvinge, P. (1985). A reacidification model for acidified lakes neutralized with calcite. *Water Resources Research*, 21(9), 1374-1380. Recuperado de <https://doi.org/10.1029/WR021i009p01374>
- Taylor, J., Pape, S., & Murphy, N. (2005). A summary of passive and active treatment technologies for acid and metalliferous drainage (AMD). In: *Proceedings of the 5th Australian Workshop on Acid Drainage* (pp. 1-49), 29.
- Trumm, D. (2010). Selection of active and passive treatment systems for AMD—flow charts for New Zealand conditions. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 53(2-3), 195-210. Recuperado de <https://doi.org/10.1080/00288306.2010.500715>
- Waters, J., Santomartino, S., Cramer, M., Murphy, N., & Taylor, J. (2003). Acid rock drainage treatment technologies - identifying appropriate

solutions. In: *Proceedings, 6th International Conference on Acid Rock Drainage* (pp. 831-843). Cairns, Queensland, Australia, 12-18 July. Recuperado de <https://doi.org/https://doi.org/10.7939/r3-aqq7-ez64>

Watzlaf, G. R., Schroeder, K. T., & Kairies, C. L. (2000). Long-term performance of anoxic limestone drains. *Mine Water and the Environment*, 19, 98-110.

Yadav, H. L., & Jamal, A. (2015). Removal of heavy metals from acid mine drainage : A review. *International Journal of New Technologies in Science and Engineering*, 2(3), 77-84.

Younger, P. L., Banwart, S. A., & Hedin, R. S. (2002). Mine water hydrology, pollution, remediation. *Environmental Pollution Series*, 3, 998-999.

Ziemkiewicz, P. F., Skousen, J. G., Brant, D. L., Sterner, P. L., & Lovett, R. (1997). Acid mine drainage treatment with armored limestone in open limestone channels. *Environment Quality*, 26, 1017-1024.

Ziemkiewicz, P. F., Skousen, J. G., & Simmons, J. (2003). Long-term performance of passive acid mine drainage treatment systems. *Mine Water and the Environment*, 22, 118-129.

Zipper, C., Skousen, J., & Jage, C. (2014). Passive treatment of acid-mine drainage. In: *Powell River Project - Reclamation Guidelines For Surface Mined Land*. Recuperado de <https://doi.org/10.1002/9781118749197.ch30>

