



CONAMA10

CONGRESO NACIONAL

DEL MEDIO AMBIENTE

COMUNICACIÓN TÉCNICA

Caracterización y tratamiento de suelos contaminados por actividades mineras mediante materiales reactivos

Autor: Andrés Navarro Flores

Institución: Universidad Politécnica de Cataluña

e-mail: navarro@mf.upc.edu

Otros Autores: Xavier Font Cisteró (Universidad de Barcelona).

RESUMEN

En áreas mineras abandonadas, como en la antigua cuenca minera de Anglés (Girona), existen diversas zonas afectadas por la minería del Pb, habiéndose producido la contaminación de los suelos y aguas subterráneas, a causa de la presencia de elevadas concentraciones de Cd, Cu, Pb, Sb y Zn, fundamentalmente. Por ello, se han estudiado mediante ensayos de laboratorio, diversas medidas de “remediación”, que han contemplado el empleo de varios materiales reactivos: cemento Portland (OPC), ácido fosfórico y óxido de magnesio, y con el fin de “inactivar” a los principales contaminantes.

En todos los ensayos realizados, el material que presenta un mejor comportamiento con Cd y Zn es el cemento, el cual al final de los mismos provoca concentraciones relativamente bajas de dichos metales en los lixiviados. Por otro lado, en los ensayos realizados con ácido fosfórico, el Pb resulta ser un elemento poco móvil a causa de la posible precipitación de la cloropiomorfita, que parece controlar la movilidad del plomo en la fase acuosa, cuando hay concentraciones significativas de P y cloruros. Por el contrario, para pH elevado (>12) y condiciones reductoras, como las de los ensayos con MgO, el Pb presenta una gran movilidad, tal vez por la formación de complejos.

En el caso del Zn, los ensayos indican que es un elemento móvil para pH bajo y medio oxidante (ensayo con fosfórico) y para pH muy alto (pH>12) y medio moderadamente reductor (ensayo con MgO). No obstante, para medio alcalino y un potencial redox bajo (ensayos con cemento y MgO) parece poco móvil. En el caso del Sb, el material que favorece una mayor inmovilización es el óxido de Mg, tal vez por la posible precipitación de valentinita y/o cervantita.

Palabras Clave: suelo contaminado, residuo minero, lixiviados, metales.

1. Introducción

1.1 Contaminación minera

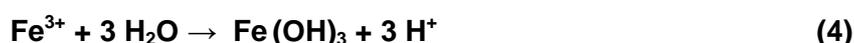
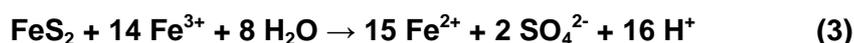
Los problemas de contaminación a causa de las actividades mineras han sido objeto de estudio en numerosos lugares del mundo (Förstner y Wittmann, 1979; EPA, 1996; McGregor et al., 1998; Blowes et al., 1990; Dold et al., 2001; Al et al., 2003; Blowes et al., 2004; Lothmoser, 2003; Jambor et al., 2003; Romero et al., 2007). El tipo de elementos contaminantes así como su concentración en el medio depende de múltiples factores, entre los que destaca la naturaleza de cada depósito mineral (Seal et al., 2002), siendo frecuentes elementos como: As, Fe, Cu, Zn, Cd, Co, Ni, Pb, Hg, Tl, Se, Te y Sb. Así, cuando los residuos generados (escombreras o “waste rock dumps”, residuos de concentración o “tailings” y escorias de fundición) no se disponen de forma adecuada sobre el terreno, las actividades mineras ligadas a la explotación de sulfuros pueden generar importantes problemas de contaminación de suelos y aguas subterráneas.

La influencia del clima en estas situaciones es notable, y está fundamentalmente asociada a la disponibilidad de agua, para producir drenajes, en muchas ocasiones de carácter ácido. En general, el clima juega un papel importante en todos los aspectos de la remediación, muestreo, monitoreo, predicción de la calidad del agua, prevención del drenaje ácido, mitigación del impacto ambiental y modelización geoquímica e hidrológica (McLemore, 2008). Así, las aguas de mina y/o lixiviados producidos por el drenaje de depósitos de sulfuros en climas áridos suelen tener un menor pH y un mayor contenido metálico que los producidos en climas húmedos, y por el contrario, suele haber una mayor capacidad de atenuación de la contaminación a causa de los ambientes alcalinos superficiales y de la formación de costras calcáreas en suelos y sedimentos (Fig. 1).

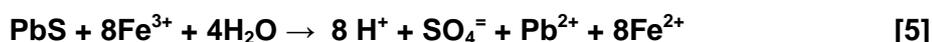


Fig. 1.- Contaminación de suelos en una zona semiárida: Mazarrón (Murcia).

En cualquier caso, cuando las mineralizaciones explotadas contienen pirita (FeS_2), la oxidación de este sulfuro y de otros que puedan estar presentes, pueden generar unos efluentes ácidos con altas concentraciones de sulfatos y metales (Fig. 1). De forma resumida, los procesos básicos de oxidación e hidrólisis de la pirita serían los siguientes:



La precipitación del Fe^{3+} producido por la reacción [2] se puede materializar en forma de hidróxido de hierro poco cristalino o ferrihidrita (reacción 4) o en forma de goethita (α FeOOH), así como en forma de sulfatos de Fe como la jarosita [$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$] o schwertmannita [$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$] en función de factores cinéticos, concentraciones de Fe^{3+} , SO_4^{2-} y HCO_3^- y sobre todo del pH. Así, en situaciones donde el $\text{pH} < 2.7$, la jarosita controla la actividad del Fe^{3+} , para valores de pH comprendidos entre 2.8 y 4.5 lo hace la schwertmannita, para pH comprendido entre 4.5 y 6.5 lo realizan ferrihidrita y schwertmannita y para pH superior a 6.5 el control viene dado por la ferrihidrita. El papel de éstas y otras fases secundarias más solubles como distintos sulfatos de Fe y otros metales (melanterita, calcantita, copiapita, halotrichita, smozolquita, etc.) explica la movilidad de algunos contaminantes, de forma que la disolución de los sulfatos durante episodios lluviosos puede provocar la aparición de efluentes ácidos que afecten a las aguas superficiales o la infiltración en el terreno de aguas ácidas que dan lugar a “pulsos” de contaminación de carácter estacional (Bigham y Nordstrom, 2000; Jambor et al., 2000). La existencia de pirita favorece, por tanto, la creación de ambientes muy ácidos y facilita la oxidación de otros sulfuros del tipo “MS” (esfalerita, galena, etc.) que por sí mismos no generan cantidades importantes de ácido. Así, en el caso de la galena tenemos:



en la que parte de este Pb^{2+} que se incorpora al medio puede precipitar rápidamente como sulfato de plomo (anglesita) o carbonato de Pb (cerusita) en función de las condiciones de pH. Además, la acidez generada puede verse incrementada con la formación por hidrólisis de diversas fases secundarias (reacción 4), entre las que destacan los oxihidróxidos de Fe. Sin embargo, cuando en los residuos mineros o en el terreno existen carbonatos (calcita, siderita, ankerita, dolomita), tal y como sucede en la zona de estudio, o determinados silicatos (albita, anortita, forsterita, etc.), se producen procesos de neutralización que retardan el movimiento de los metales, dando lugar a una serie de reacciones de adsorción, y precipitación-disolución que pueden inmovilizar temporalmente a los contaminantes y además controlar el pH del agua de poro (Blowes y Ptacek, 1994; Blowes et al., 2004). Entre ellas, la más importante es la que se produce gracias a la disolución de los carbonatos:



La formación de fases secundarias como consecuencia de los procesos de neutralización y/o hidrólisis constituye el principal mecanismo de atenuación de los productos de oxidación (Fig. 2). El papel de las fases secundarias más solubles (sales eflorescentes) como depósitos transitorios de acidez y contaminantes también ha sido puesto de manifiesto por distintos autores (Jambor *et al.*, 2000; Dold y Fontboté, 2001; Navarro *et al.*, 2004), así como el de la solubilización de ciertos sulfatos durante episodios húmedos. Éste es el caso de la melanterita que actúa como depósito transitorio de Fe (II), H^+ y sulfatos, generando acidez al disolverse:



En todos estos casos, la movilización de los contaminantes depende, también, de la geoquímica de las mineralizaciones, la de la roca encajante y de la alteración supergénica de los depósitos y por otro, de los métodos de concentración, las características de los residuos, los procesos metalúrgicos utilizados, la climatología y los parámetros hidráulicos del terreno (zona no saturada y zona saturada).



Fig. 2.- Formación de fases secundarias por evaporación de aguas ácidas procedentes de escombreras mineras en Sierra Almagrera (Almería).

1.2.- Tratamiento de suelos contaminados

En las áreas mineras abandonadas, las tecnologías de remediación difícilmente pueden ser las medidas habitualmente empleadas en minas activas, como son las tecnologías activas de tratamiento de drenajes mineros (Younger et al., 2002), o las tecnologías clásicas de remediación de suelos, debiéndose contemplar las dimensiones de cada situación y, ocasionalmente, la necesidad de largos periodos de tratamiento. Por ello, se suelen emplear medidas de “remediación” que tienden a favorecer los procesos naturales de atenuación de la contaminación, u otras técnicas “pasivas” especialmente las de bajo coste económico. Dentro de estas últimas destaca el empleo de materiales reactivos o de inmovilización/inactivación de los metales en el suelo y las barreras reactivas permeables (PRB) para las aguas subterráneas, basadas en el empleo de sustancias de carácter reactivo como biosólidos, hidróxidos, etc. (EPA, 1998; Ludwig et al., 2002; Bolzicco et al., 2001; Blowes et al., 2000; McGovern et al., 2002; Naft et al., 2002; Navarro et al., 2001, 2002, 2003, 2006; Navarro, 2005; Vidic et al., 1996).

En cualquier caso, la remediación de los suelos puede implicar diversas técnicas y debe velar por:

- 1) Reducir la concentración de metales biodisponibles en suelos y/o residuos.
- 2) Aislar los contaminantes para prevenir su interacción con el medio.
- 3) Impedir la dispersión de los contaminantes.

En el caso de los suelos contaminados con metales, además, es preciso considerar su especiación, concentraciones en los suelos e influencia en la movilidad de los metales de otros factores como pH, condiciones de oxidación-reducción, materia orgánica disuelta (DOM), granulometría, actividad microbiana y biodisponibilidad. Las llamadas técnicas de inmovilización “in situ”, constituyen una alternativa a las tecnologías convencionales de “remediación” y pueden ser de gran interés para el caso de áreas mineras abandonadas.

Dentro de las tecnologías de inmovilización “in situ”, se han empleado con profusión las basadas en la neutralización, y gracias al empleo de cal, carbonato cálcico, dolomita y subproductos industriales de carácter alcalino como cenizas de diferentes combustiones, óxido de magnesio e hidróxidos (Environmental Agency, 2004; Dybowska et al., 2006; Navarro et al., 2006). En relación con suelos contaminados con Pb se han empleado con éxito materiales como el cemento Portland, obteniéndose elevadas eficiencias en la inmovilización de dicho metal (Aspaslan et al., 2001; Thevenin y Pera, 1999; Yukselen y Alpaslan, 2001; Park, 1999; De Angelis et al., 2002).

También se han empleado con distintos resultados diversos compuestos que contienen fosfatos o fósforo (Basta et al., 2001; Miretzky y Fernández-Cirelli, 2008). Entre ellos destacan, en relación con la eliminación de Pb, los que emplean formas solubles del fósforo, fundamentalmente ácido fosfórico (Yang y Mosby, 2006; Melamed et al., 2003; Yang et al., 2001, 2002; Cao et al., 2009).

En el caso de las “enmiendas orgánicas, se han empleado "biosólidos" como los lodos de depuración procedentes de aguas residuales. Las experiencias de empleo de lodos de depuración en relación con problemas de contaminación minera son abundantes, habiéndose realizado ensayos basados en el estudio del suministro de nutrientes a diversas plantas, con el fin de desarrollar cubiertas vegetales sobre residuos o suelos contaminados (Theodoratus et al., 2000), en analizar la lixiviación de los metales pesados de residuos en contacto con los lodos y en la evaluación de la retención de dichos metales tras la formación de efluentes ácidos (Hulshof et al., 2003, 2006; Forsberg y Ledin, 2006; Navarro y Martínez, 2008). En general, las experiencias publicadas indican la posibilidad de retener diversos contaminantes, aunque también existen casos que indican la posibilidad de movilización de algunas sustancias, fundamentalmente a causa de procesos de disolución reductiva de oxi-hidróxidos de Fe (Ribet et al., 1995; Cravotta, 1998; Schwab et al., 2007). Diferentes estudios de laboratorio muestran la posibilidad de retener Pb mediante el uso de lodos compostados, en proporciones de hasta un 15% del peso de dicho material reactivo (Urasa, 1997). En esta comunicación se aborda el posible tratamiento mediante materiales reactivos, de los suelos afectados por los residuos mineros procedentes de la concentración de baritina y galena, extraídas de las minas situadas al NE de Anglés (Girona).

2.- Marco Físico

2.1 Climatología e Hidrología

La antigua zona minera de Anglés (Fig. 3) se sitúa al SE de la ciudad de Girona, junto a la depresión de La Selva, y los relieves del macizo del Montseny-Guilleries, perteneciente a la Cordillera Prelitoral Catalana. La precipitación media anual en esta región es de unos 900 mm, con una temperatura media de 15.3 °C, y una media para las temperaturas máximas y mínimas de 21.1 y 9.5 °C, respectivamente. Desde un punto de vista hidrológico, toda esta antigua cuenca minera es drenada por las aguas del río Ter y sus afluentes (riera de Osor, entre otros), a los cuales se vierten algunos de los drenajes mineros existentes. También los sedimentos fluviales y los acuíferos aluviales están siendo afectados por los aportes de los depósitos de residuos mineros y los lixiviados que allí se generan, situados en muchas ocasiones junto a los cauces actuales.

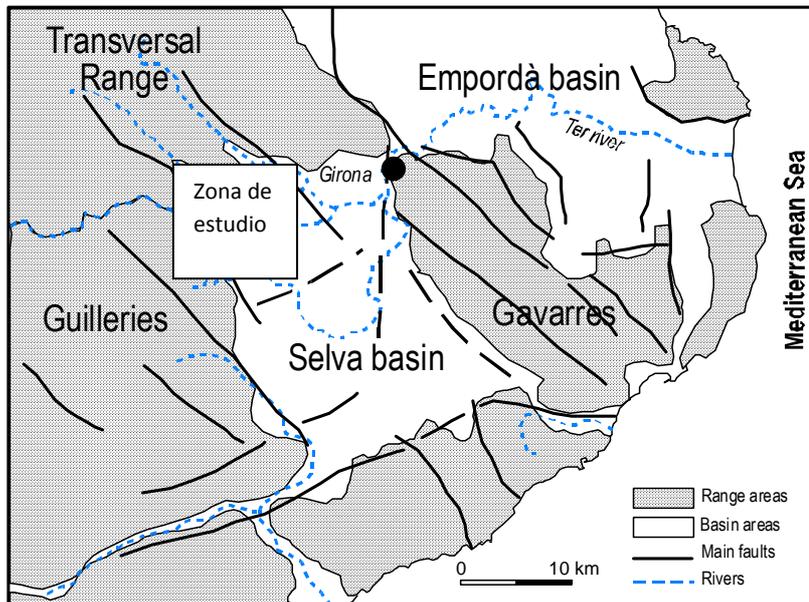


Fig. 3. Marco geológico general de la zona de estudio . Fuente: Folch y Más-Pla (2005).

En relación con la calidad del agua superficial, el río Ter presenta en esta zona una alta calidad, que implica la ausencia de cantidades significativas de metales, una baja conductividad eléctrica (566 $\mu\text{S}/\text{cm}$) y un pH próximo a la neutralidad. Únicamente se detectan niveles significativos de Zn y otras sustancias en la riera de Osor, en las proximidades del vertido del drenaje minero de la mina de Osor (galería Coral). En relación con las aguas subterráneas, los acuíferos más importantes son el acuífero aluvial del Ter, y a escala local, los pequeños acuíferos asociados a los afluentes de dicho río. En algún caso, las aguas subterráneas presentan elevadas concentraciones de Cd, Cu, Ni, Pb y Zn, en áreas próximas al vertido de lodos de flotación o de concentración gravimétrica, de las menas metálicas de las principales minas de la zona.

2.2 Geología y Minería

Los depósitos minerales explotados en la zona de Anglés se localizan en los materiales paleozoicos del macizo Montseny-Guilleries, en forma de depósitos estratiformes y de carácter filoniano, emplazados éstos últimos, tanto en materiales metasedimentarios como de carácter ígneo. Los materiales metasedimentarios e ígneos de edad paleozoica están constituidos en sus niveles más bajos de edad Cambro-Ordovícica por dos tramos pelíticos separados por un nivel de ortogneises de varios centenares de metros de espesor (Durán, 1990). Por encima se sitúa una serie vulcano-detritica, con abundantes niveles de rocas volcánicas ácidas de edad Caradoc, terminando la serie con materiales Silúricos y Devónicos en los que alternan pizarras, calizas y margas. Todos estos materiales fueron afectados por la orogenia

hercínica, alcanzándose un metamorfismo de alto grado en las zonas más profundas (facies anfibolítica) y de bajo grado en las superficiales.

Ligadas a la orogenia hercínica se han producido una serie de intrusiones ígneas, que en esta zona están, fundamentalmente, asociadas a granitoides tardíos. Se trata, sobre todo, de granodioríticas biotíticas pertenecientes a la serie calco-alcalina, asociadas a un emplazamiento post-tectónico en un ambiente post-colisional (Enrique, 1990). Las principales mineralizaciones explotadas en esta región han sido las siguientes:

- 1) Mineralizaciones estratiformes pre-carboníferas (niveles polimetálicos de Sant Martí Sacalm y mármoles mineralizados de Sant Juliá de Llor).
- 2) Filones post-hercínicos de F-Ba (Pb-Zn) de baja temperatura y de posible edad Jurásica.

En el primer caso, destacan los mármoles mineralizados de Sant Juliá de Llor, constituyendo la mineralización una disseminación de galena asociada a cuarzo, calcita, ankerita y siderita, que fue explotada durante el siglo XIX y el siglo XX, de forma intermitente hasta 1972. Dicha explotación se centró en la conocida mina "Carlota", que llegó a tener más de 300 trabajadores a principios del siglo XX, y en pequeñas labores a cielo abierto durante los años 60 y 70 del siglo XX. De los yacimientos filonianos post-hercínicos destaca el conjunto filoniano de Osor, donde se explotaron hasta los 300 m de profundidad, aproximadamente, dos filones de 1-4 m de potencia, que llegaba a los 30 m en algunos puntos. Dicha mineralización constituida por fluorita, blenda y galena, asociados a cuarzo, calcita y baritina, se explotó hasta 1980, siendo la explotación minera más importante de la zona. Las producciones anuales en esta mina alcanzaron valores de 20-30000 t de fluorita, 2000 t de galena y 3000 de blenda. También se explotaron en las proximidades de Bonmatí, al NE de Anglés, filones de baritina (minas del Serrat Blanc, Carmen, etc.), y que presentaban cantidades menores de sulfuros.

2.3 Localización de los residuos y drenajes mineros

En la zona estudiada los principales depósitos de residuos se sitúan cerca de los antiguos establecimientos de beneficio, destacando los lodos de flotación de la mina de Osor, cerca de la riera del mismo nombre, y los lodos de la concentración gravimétrica de las minas de Pb del área de Bonmatí, situadas en torrentes que desembocan en el río Ter.

En cuanto a los drenajes mineros, el de mayor importancia es el que se produce por la galería "Coral", que desagua la antigua mina de Osor, mediante un socavón de varios km de longitud, y que vierte del orden de 800-1300 m³/día, de aguas de carácter próximo a la neutralidad, pero ricas en F y Zn, a la riera de Osor (Fig. 4).



Fig. 4.- Drenaje minero de la mina de Osor (Cuenca de Anglés, Girona).

En relación con las mineralizaciones polimetálicas de Sant Martí Sacalm (niveles de sulfuros masivos con esfalerita, pirrotina, galena, pirita, marcasita, magnetita y hematitas), también se producen drenajes de menor importancia, y en general estacionales, pero de carácter ácido, y que pueden movilizar cantidades significativas de metales hacia la red de drenaje.

3.- Materiales y métodos

La caracterización de los suelos y residuos de la zona de estudio se ha llevado a cabo mediante dos campañas de muestreo realizadas en Enero de 2009. Los residuos mineros y material de escombrera se han muestreado mediante catas hasta 2 m de profundidad y también mediante muestreo manual hasta 0.3 m de profundidad. En primer lugar se ha procedido a la identificación y análisis de las fases minerales presentes en las muestras, en los laboratorios de la Universidad Autónoma de Bellaterra. Para ello se ha utilizado la difracción de Rayos X (DRX), y la microscopía electrónica de barrido con sistema de identificación acoplado (SEM-EDS). Además del análisis cuantitativo, el SEM-EDS permiten conocer la distribución de los elementos químicos en las fases minerales.

En relación con la composición geoquímica, los diferentes materiales, tras su cuarteado, secado y molienda, se analizaron mediante activación neutrónica (INAA) en Actlabs (Ontario, Canadá), determinándose los siguientes elementos: Au, Ag, As, Ba, Br, Ca, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, Hg, Ir, Mo, Na, Ni, Rb, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Th, U, W, Zn, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb y Lu. También mediante digestión ácida y posterior espectrometría de

emisión atómica con plasma acoplado por inducción (ICP-AES), se determinaron: Ag, Cd, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Zn, Al, Be, Bi, Ca, K, Mg, P, Sr, Ti, V, Y y S.

Para estudiar la posible inmovilización de los metales y metaloides, se han llevado a cabo dos tipos de experiencias en columna: 1) lixiviación del suelo minero contaminado, de forma que los eluatos obtenidos sirvieran como referencia y 2) lixiviación en columna, mediante el empleo de la misma cantidad de suelo/residuo contaminado, una vez tratado con los diferentes materiales reactivos. La metodología empleada se parece a la de la norma europea del ensayo de percolación "PrEN14405", aunque en nuestro caso el flujo de agua se produce por la parte superior de la columna, para intentar así reproducir las condiciones ambientales habituales, asociadas al efecto de la precipitación.

En las distintas experiencias y durante 420 minutos se tomaron 7 muestras de lixiviado al final de la columna, midiéndose "in situ" la conductividad eléctrica, Eh y el pH. Los lixiviados, previamente filtrados a 45 μm , se acidificaron a $\text{pH} < 2$ y se enviaron para su correspondiente análisis. También en cada experiencia se enviaron varias muestras sin acidificar para la determinación de los aniones mayoritarios. Los fluidos procedentes de las distintas lixivaciones se han analizado mediante ICP-MS en Actlabs (Ontario, Canadá), con el fin de determinar los siguientes elementos: Li, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, I, Cs, Ba, Hg, Pb, REE, así como los aniones mayoritarios mediante las técnicas habituales.

Dichas determinaciones se han contrastado con la muestra de referencia NIST 1640 y se realizaron en los laboratorios antes mencionados. En los experimentos en columna realizados se ha utilizado una columna que consiste en un cilindro de metacrilato de 750 mm de longitud, un diámetro exterior de 150 mm y 5 mm de grosor (Fig. 5 y 6).



Fig. 5.- Vista general de la columna.



Fig. 6.- Detalle del simulador de lluvia de la columna.

La entrada del fluido a la columna se realiza mediante un simulador de lluvia conectado a una bomba dosificadora, que proporciona un caudal máximo de 10 l/hora, de un agua de baja mineralización, que simula el posible efecto de la precipitación sobre los suelos. Los ensayos realizados se han efectuado siguiendo la misma metodología en todos ellos, y empleando un caudal circulante de agua poco mineralizada de 1.4 L/h.

En el estudio mineralógico y geoquímico de los materiales se ha analizado la mineralogía y composición geoquímica de una muestra de suelo/residuo minero, procedente de la homogenización de tres muestras individuales de 10 kg, aproximadamente, recogidas en la campaña de muestreo y que ha servido como muestras de referencia a la hora de realizar los ensayos. También se ha analizado la composición geoquímica de diferentes residuos mineros procedentes de las escombreras de la mina Carlota, Serrat Blanc y Osor. Además, se ha analizado la composición geoquímica del cemento Portland empleado en los ensayos de lixiviación.

4.- Resultados

En relación con la composición mineralógica de los dos suelos de referencia se han identificado como especies dominantes: cuarzo, calcita, barita, jarosita, cerusita,

hidrocincita y moscovita. En cuanto a la mineralogía de los suelos tratados, ésta es muy similar, como cabía esperar, aunque se observan algunas diferencias. En primer lugar, en el caso de los suelos mineros tratados con ácido fosfórico, se detectan: cuarzo, calcita, barita, moscovita, cerusita y caolinita. En relación con la experiencia con óxido de Mg, se detectan en los suelos mineros: cuarzo, barita, dickita-nacrita, szomolnoquita y periclasa, y en la experiencia con cemento Portland se detectan: cuarzo, calcita, albita, barita y moscovita.

Por otro lado, los datos geoquímicos del suelo de referencia indican la presencia de cantidades muy elevadas, y por encima de la norma catalana para suelos de uso industrial, de Cu, Pb, Zn, As, Ba y Sb (Tabla 1). También se presentan cantidades notables de Cd, Ni y Ag.

Elemento	Ag	Cu	Cd	Mo	Pb	Ni	Zn	As	Ba	Co	Cr	Fe	Sb	Se	Hg
Unidad	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm
Límite detección	0.3	1	0.3	1	3	1	1	0.5	50	1	2	0.01	0.1	3	1
Suelo minero	30.4	> 1000 0	14.6	5	> 5000	141	3860 0	218	3500 0	17	244	2.98	143	< 3	< 1
Mina Carlota	1.7	42	0.5	2	> 5000	5	26	9	1600	2	30	5.14	4	< 3	< 1
Mina de Osor	66.2	88	68.5	1	> 5000	31	3400 0	164	2190	15	119	0.96	208	< 3	5
Cemento portland	0.5	13	< 0.3	8	123	18	18	4	200	2	152	1.02	1.1	< 3	< 1
NC	---	1000	55	70	550	1000	1000	30	1000	90	1000	---	30	70	30

Tabla 1.- Composición geoquímica de los suelos de referencia, muestras de escombreras mineras y cemento Portland. NC: Normas catalanas para suelos de uso industrial.

En cuanto al cemento Portland, únicamente presenta concentraciones significativas de Pb (123 ppm), por lo que a la hora de seleccionar un posible cemento para inmovilizar, debería analizarse previamente su composición. El óxido de magnesio utilizado para las pruebas lo ha suministrado la empresa Magnesitas Navarras S.A. y tiene la denominación CALIDAD "L". Su composición se muestra en la tabla 2.

ÓXIDO DE MAGNESIO CALIDAD "L"	
Componentes	%
SiO ₂	8
CaO	10.11
Fe ₂ O ₃	2.90
Al ₂ O ₃	1
MgO	77.33
P.F.	0.66

Tabla 2.- Composición del óxido de magnesio calidad "L". P.F.: fracción residual.

Los resultados de los ensayos de lixiviación, en relación con el pH (Tabla 3) nos indican un incremento del mismo en las distintas experiencias realizadas, excepto en el caso del ácido fosfórico. También en todos los casos aumenta la conductividad eléctrica, fruto de los materiales empleados. Por otro lado, el potencial "redox" final es de carácter reductor en todos los ensayos, salvo con el ácido fosfórico.

MUESTRA	TIEMPO (min)	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH	Eh (mV)
M-1	0	1571	7.99	-36.4
M-2	30	860	8.08	-45.5
M-3	60	580	8.36	-56.0
M-4	120	410	8.35	-55.6
M-5	180	350	8.1	-41.1
M-6	300	310	8.11	-42.1
OCM-1	0	1490	11.51	-235
OCM-2	30	1170	11.52	-235
OCM-3	60	940	11.52	-235.1
OCM-4	120	810	11.51	-235.1
OCM-5	180	750	11.47	-232.9
OCM-6	300	740	11.46	-232.4
PM-1	0	8720	3.85	252
PM-2	30	4730	4.95	246
PM-3	60	2760	5.17	293
PM-4	120	1510	5.36	294
PM-5	180	1001	5.6	285
PM-6	300	620	5.81	268
MGM-1	0	5730	12.6	-26
MGM-2	30	5980	12.61	-70
MGM-3	60	5860	12.6	-66
MGM-4	120	5340	12.55	-68
MGM-5	180	4840	12.5	-71
MGM-6	300	4240	12.43	-64
MGM-7	420	3800	12.35	-61

Tabla 3 .- Parámetros “in situ” medidos en los ensayos. M-1 a M-6: suelo minero sin tratar, OCM-1 a OCM-7: suelo tratado con OPC, PM-1 a PM-7: suelo tratado con ácido fosfórico, MGM-1 a MGM-7: suelos tratados con MgO.

En el caso del Cu, se produce una movilización del metal con cualquiera de los materiales empleados, mientras que únicamente se moviliza poca cantidad con el “puro” suelo minero (Fig. 7). De todos los ensayos, el material que proporciona un mejor comportamiento es el cemento, el cual al final del ensayo presenta concentraciones por debajo del límite de lixiviación, entendiéndose por dicho valor al límite en relación con los lixiviados de los residuos admisibles en vertederos para residuos inertes, de acuerdo con el ensayo de percolación (Decisión 2033-33-CE).

Por el contrario, el ácido fosfórico provoca la lixiviación de concentraciones por encima del límite, y el MgO también, salvo al final del ensayo, que presenta concentraciones estables por debajo del límite de lixiviación.

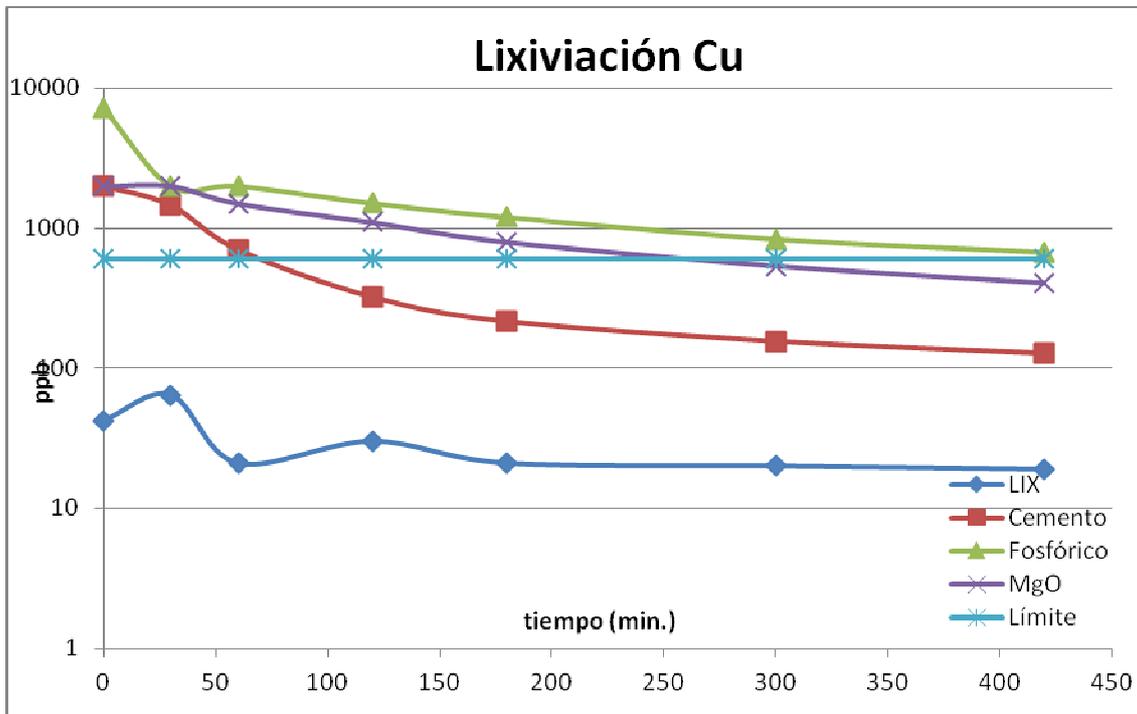


Fig. 7.- Evolución del Cu en los ensayos de lixiviación con suelo minero.

LIX: lixiviado suelo minero "puro".

Cemento: lixiviado con suelo tratado con cemento Portland.

Fosfórico: lixiviado con suelo tratado con ácido fosfórico.

MgO: lixiviado con suelo tratado con óxido de Mg.

Límite: Valor límite en relación con los lixiviados de los residuos admisibles en vertederos para residuos inertes, de acuerdo con el ensayo de percolación (Decisión 2033-33-CE).

En el caso del Cd (Fig. 8), todos los materiales empleados consiguen una buena inmovilización, excepto el ácido fosfórico que moviliza al contaminante. El mejor resultado se obtiene con el cemento que elimina, para datos estabilizados, un 95.2 %, dando lugar a concentraciones muy por debajo del límite para lixiviados de los residuos admisibles en vertederos para residuos inertes, de acuerdo con el ensayo de percolación (0.02 mg/L).

Para el caso del Pb (Fig. 9) el mejor resultado se obtiene con el ácido fosfórico que produce eliminaciones del 96.8%. Por el contrario, el óxido de magnesio moviliza grandes cantidades de Pb.

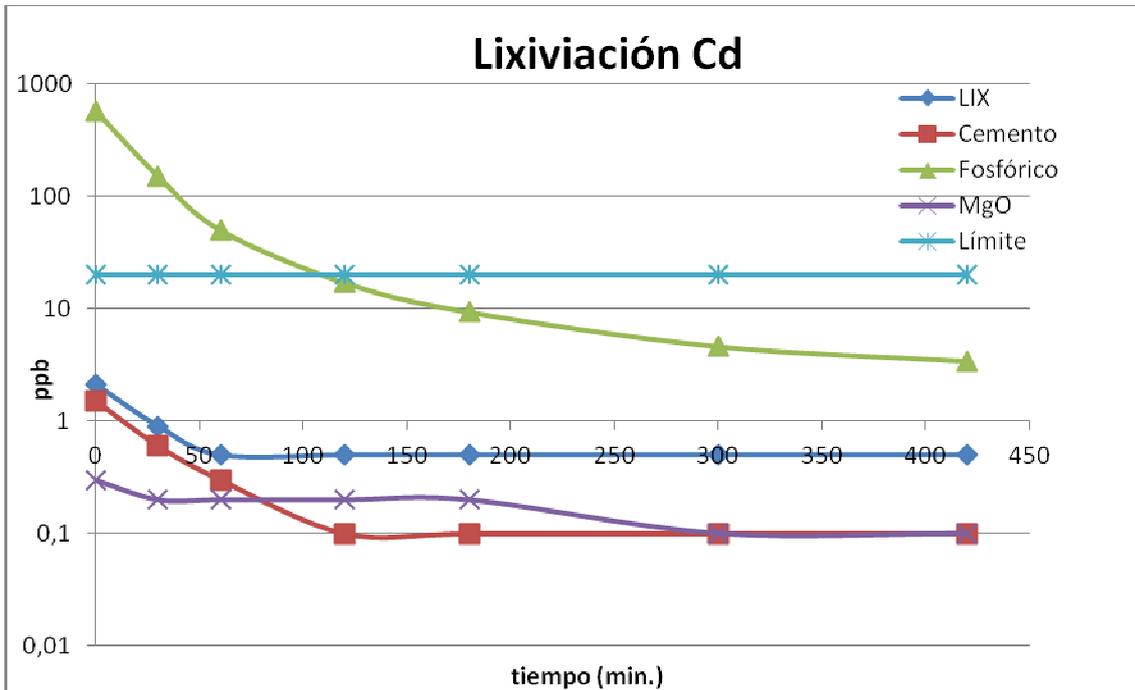


Fig. 8.- Evolución del Cd en los ensayos de lixiviación con suelo minero.

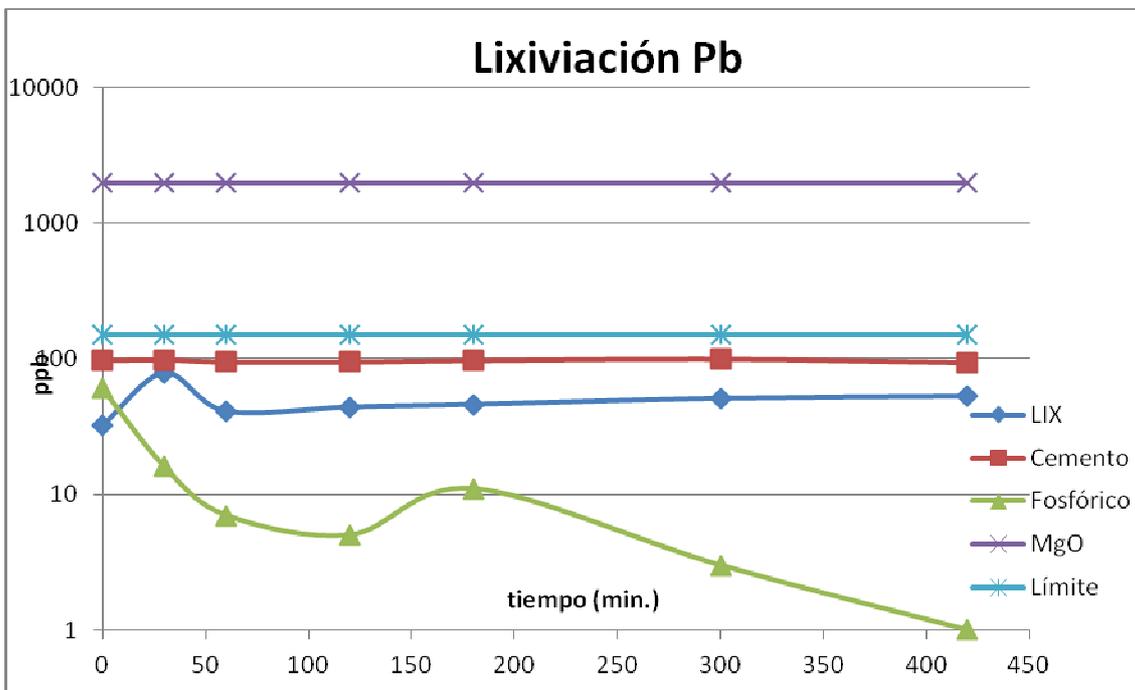


Fig. 9.- Evolución del Pb en los ensayos de lixiviación con suelo minero.

En el caso del Sb (Fig. 10) los mejores resultados se obtienen con el MgO, mientras que el ácido fosfórico y el cemento producen una cierta movilización.

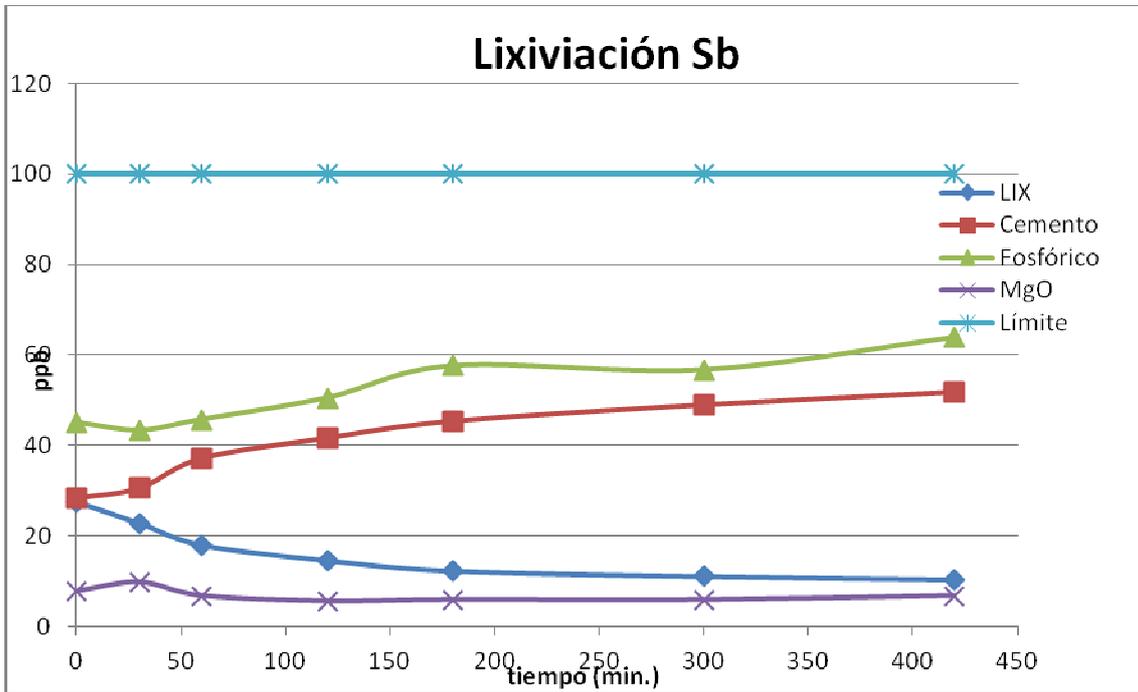


Fig. 10.- Evolución del Sb en los ensayos de lixiviación con suelo minero.

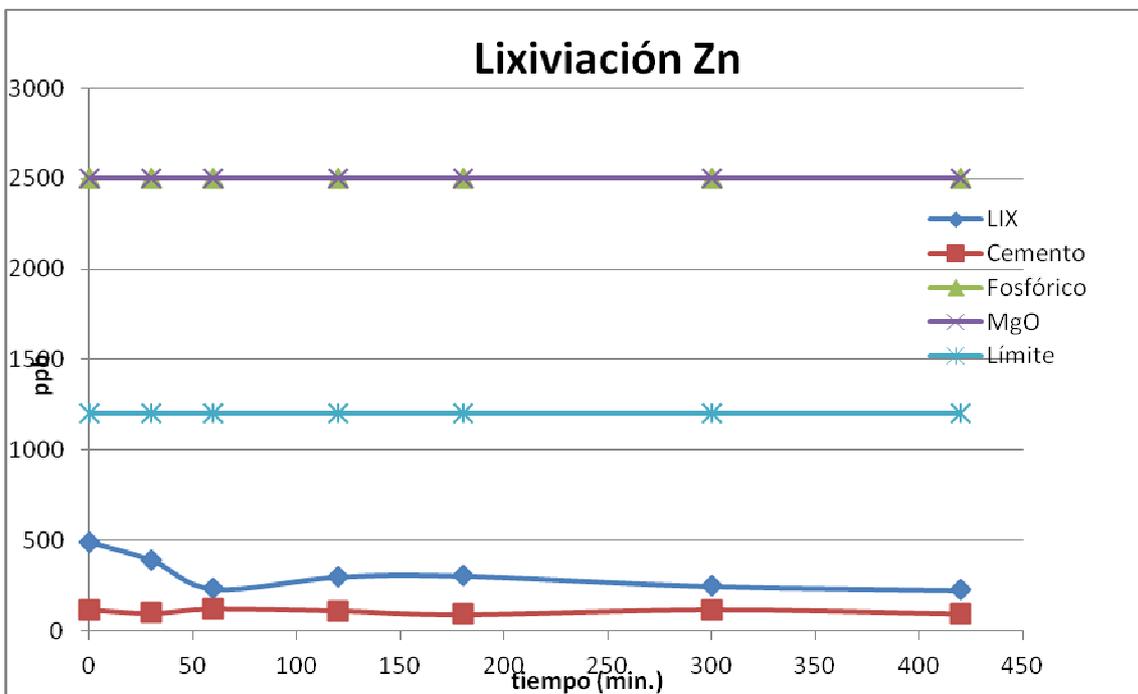


Fig. 11.- Evolución del Zn en los ensayos de lixiviación con suelo minero.

El Zn (Fig. 11) resulta claramente eliminado por el cemento, quien resulta ser con gran diferencia, el mejor material para el control de este metal. Por el contrario los demás experimentos muestran la movilización del Zn en cantidades muy altas y bastante por encima de lo que lixivia el suelo minero, de forma “natural”.

5.- Modelización geoquímica

En primer lugar se han estudiado los análisis de los lixiviados mediante el código PHREEQC (version 2.10.03) (Parkhurst et al., 1999), con el fin de evaluar la especiación y determinar respecto a qué minerales presentaban sobresaturación los lixiviados. También se ha empleado el código MEDUSA (Puigdomenech 2004), con el fin de comparar las condiciones de pH-Eh de los lixiviados y los campos de estabilidad de los posibles minerales.

Así, en relación con el Cd, las condiciones de los ensayos a pH alto, indican que la fase más estable es un hidroxisulfato complejo de cadmio (Fig. 12), que podría inmovilizar dicho metal, como así sucede en los ensayos con cemento y óxido de Mg. Por el contrario a pH bajo y condiciones ácidas se puede movilizar, tal y como ha sucedido con el ácido fosfórico.

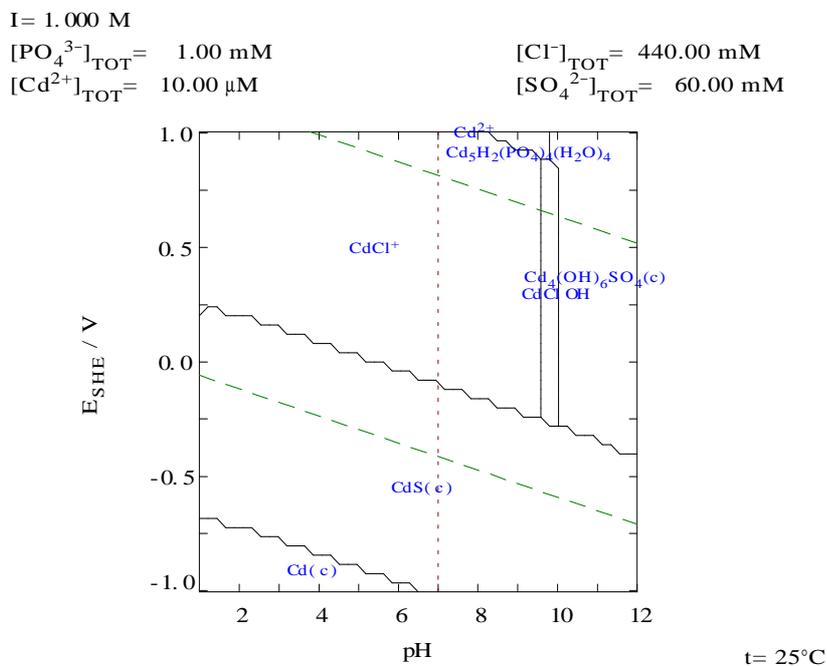
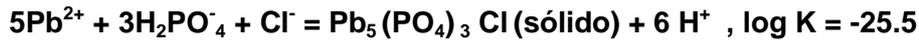


Fig. 12.- Diagrama pH-Eh del Cd.

Por otro lado, la inmovilización del Pb por H_3PO_4 podría estar relacionada con la precipitación de cloropiromorfita. En las condiciones experimentales de los ensayos con ácido fosfórico, el Pb es un elemento claramente poco móvil (Fig. 13) a causa de la posible precipitación de dicha fase mineral, que parece controlar las concentraciones de plomo en la fase acuosa, cuando hay concentraciones significativas de P y cloruros. La reacción sería la siguiente:



I = 1.000 M
 $[SO_4^{2-}]_{TOT} = 60.00 \text{ mM}$
 $[PO_4^{3-}]_{TOT} = 10.00 \text{ mM}$
 $[Cl^-]_{TOT} = 10.00 \text{ mM}$
 $[Pb^{2+}]_{TOT} = 10.00 \mu\text{M}$

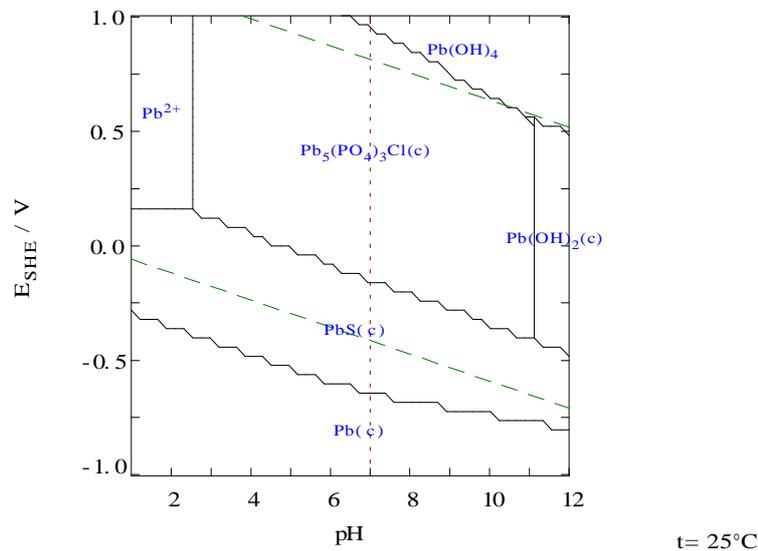


Fig. 13.- Diagrama pH-Eh del Pb.

Por el contrario, para pH elevado (>12) y condiciones reductoras, como las de los ensayos con MgO, el Pb presenta una gran movilidad, tal vez por la formación de complejos, ya que el diagrama pH-Eh indicaría la posible precipitación de $Pb(OH)_2$. En ese sentido, y en el caso del cemento con pH= 10-11 y condiciones muy reductoras podría producirse la precipitación de hidróxido de Pb. No es descartable, tampoco, que sea adsorbido por la materia orgánica y los minerales de la arcilla y en menor medida por óxidos de Mn, Fe y posiblemente Al (la adsorción por óxidos de Mn es unas 40 veces mayor que la de los óxidos de Fe). Únicamente a pH muy ácido (< 3) y en condiciones oxidantes parece posible la movilización del plomo en forma de ion Pb^{2+} .

En relación con el Sb, las condiciones experimentales del ensayo con MgO (pH elevado y Eh moderadamente negativo), indicarían que las fases más estables son dos minerales: valentinita y cervantita, que al precipitar eliminarían al Sb de la fase acuosa (Fig. 14), tal y

como parece suceder en las experiencias realizadas. Por otro lado, para condiciones oxidantes y pH muy bajo (ensayo con fosfórico) el Sb no debería movilizarse, aunque sí lo hace. Por el contrario, en condiciones reductoras y $\text{pH} > 11$, tal y como sucede con las experiencias con cemento, se produciría la movilización del antimonio en forma de Sb_2S_4^- .

$I = 1.000 \text{ M}$
 $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 60.00 \text{ mM}$ $[\text{Cl}^-]_{\text{TOT}} = 440.00 \text{ mM}$
 $[\text{Sb}(\text{OH})_3]_{\text{TOT}} = 10.00 \text{ mM}$ $[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{TOT}} = 1.00 \text{ mM}$

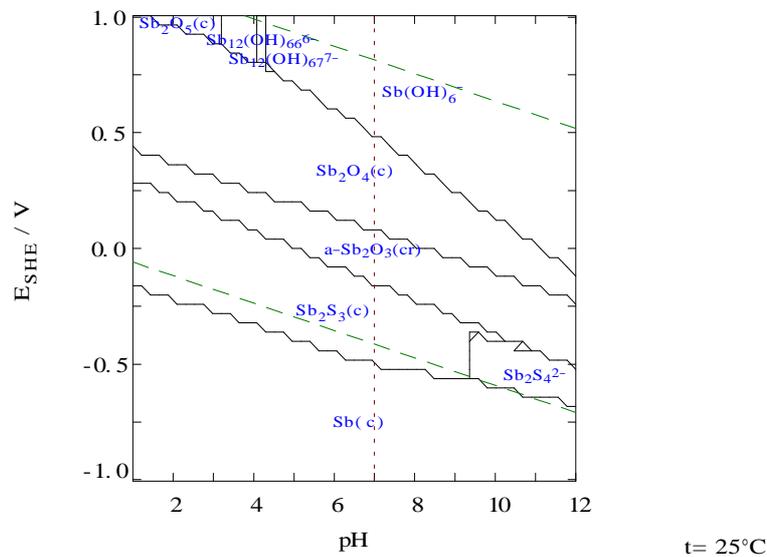


Fig. 14.- Diagrama pH-Eh del Sb.

En el caso del Zn, y para las condiciones experimentales, el metal debería comportarse como un elemento claramente móvil para pH bajo y medio oxidante (ensayo con fosfórico) y para pH muy alto ($\text{pH} > 12$) y medio moderadamente reductor (ensayo con MgO) (Fig. 15).

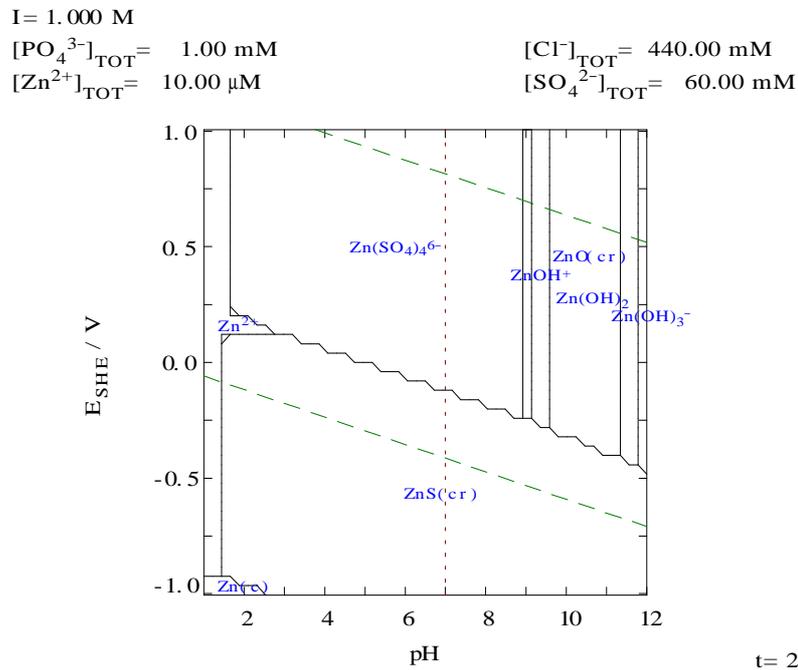


Fig. 15.- Diagrama pH-Eh del Zn.

No obstante, para medio alcalino y un potencial redox bajo (ensayos con cemento y MgO) sería poco móvil, por la posible precipitación de óxidos e hidróxidos de Zn. Tampoco se movilizaría en condiciones claramente reductoras, y en presencia de S (por precipitación de esferita), y para valores negativos del potencial redox y valores del pH comprendidos entre 9.5 y 11.5, lo que sucede con las experiencias con cemento.

La movilidad del Zn en medios neutro-alcalinos como los de las experiencias realizadas es limitada, ya que sufre sorción química por óxidos, hidróxidos y aluminosilicatos por lo que la movilidad de este metal en suelos neutros es muy baja. En suelos ligeramente alcalinos, puede formar complejos orgánicos, por lo que aumenta su movilidad y en suelos fuertemente alcalinos forma hidroxianiones lo que también aumenta su solubilidad. Así, se suelen relacionar altas concentraciones de Zn con procesos de desorción desde la ferrihidrita, o a través de la disolución de la misma. No debe tampoco descartarse la precipitación del Zn en forma de fases secundarias como la goslarita o Zn-melanterita.

Los resultados proporcionados por el código PHREEQC parecen estar en consonancia con las hipótesis anteriormente comentadas, demostrándose la sobresaturación de la cloropiromorfita en los lixiviados de la experiencia con ácido fosfórico (Tabla 4).

Minerales	M1A	OCM1A	PM1A	MGM1A
Cu y Fe				
Cu(OH) ₂	-1.35	-1.87	-7.57	0.23
Ferrihidrita	-0.09	-0.60	-8.74	-1.24
Goethita	4.07	3.56	-4.57	2.97

Jarosita	-3.26	-15.79	-17.71	-23.26
Pb				
Anglesita	-2.07	-7.98	-2.36	-11.52
Cerusita	0.20	-3.98	-4.26	-5.23
Pb(OH) ₂	0.17	1.55	-8.01	1.23
Cloropiomorfita	12.88	-11.35	4.44	-19.60
Zn				
Zincita	-0.57	-0.69	-7.69	-0.15
Zincosita	-10.83	-18.24	-10.06	-20.88
Otros				
Calcita	0.02	1.47	-4.11	2.51
Brucite	-4.63	0.21	-12.03	2.30

Tabla 4.- Índices de saturación calculados usando el código PHREEQC y la base de datos Minteq.

M1A: lixiviado del suelo contaminado.

OCM1A: lixiviado del suelo tratado con OPC.

PM1A: lixiviado del suelo tratado con ácido fosfórico.

MGM1A: lixiviado del suelo tratado con MgO.

5. Conclusiones

Las experiencias realizadas muestran la dificultad de encontrar un material reactivo que sirva para inmovilizar todos los metales presentes en los suelos contaminados estudiados. Por ello, en situaciones complejas como ésta, deberán emplearse, posiblemente, varios materiales en sucesivas etapas de tratamiento.

En relación con el Cd y en las condiciones de los ensayos, a pH alto la fase más estable es un hidroxisulfato complejo de cadmio, que podría inmovilizar dicho metal, como así sucede en los ensayos con cemento y óxido de Mg. Por el contrario a pH bajo y condiciones ácidas se puede movilizar, tal y como ha sucedido con el empleo de ácido fosfórico.

En relación con el Cu y para las condiciones de pH bajo y Eh oxidante (80/316 mV) de los ensayos con ácido fosfórico, y unos contenidos de sulfatos y cloruros apreciables, las fases más estables son especies solubles de Cu, lo que indica que dicho metal tenderá a mobilizarse tal y como así sucede. También, para valores de pH: 10-12 y condiciones reductoras (ensayos con cemento y MgO), podría mobilizarse en forma de complejo Cu(OH)₂⁻, tal y como sucede salvo para el caso del suelo minero tratado con cemento Portland.

En las condiciones experimentales de los ensayos con ácido fosfórico, el Pb es un elemento claramente poco móvil a causa de la posible precipitación de la cloropiromorfita, que controla las concentraciones de plomo en la fase acuosa, cuando hay concentraciones significativas de P y cloruros. Por el contrario, para pH elevado (>12) y condiciones reductoras, como las de los ensayos con MgO, el Pb presenta una gran movilidad, tal vez por la formación de complejos. En relación con el Sb y en las condiciones experimentales del ensayo con MgO (pH elevado y Eh moderadamente negativo), las fases más estables son dos minerales: valentinita y cervantita, que al tender a precipitar eliminarían al Sb de la fase acuosa, tal y como sucede en las experiencias realizadas.

En las condiciones experimentales, el Zn es un elemento claramente móvil para pH bajo y medio oxidante (ensayo con fosfórico) y pH muy alto (pH>12) y medio moderadamente reductor (ensayo con MgO). No obstante, para medio alcalino y un potencial redox bajo (ensayos con cemento y MgO) es poco móvil, por la posible precipitación de óxidos e hidróxidos de Zn. Tampoco se movilizaría en condiciones claramente reductoras, y en presencia de S (por precipitación de esfalerita), y para valores negativos del potencial redox y valores del pH comprendidos entre 9.5 y 11.5, lo que sucede con las experiencias con cemento.

6. Referencias

Al, T.A.; Martin, C.J. y Blowes, D.W. (2000). Carbonate-mineral/water interactions in sulfide-rich mine tailings. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 64, nº 23: 3933-3948.

Alpaslan, B.; Yukselen, M. (2002). Remediation of lead contaminated soils by stabilization/solidification. *Water, Air and Soil Pollution*, 133: 253-263.

Basta, N.T., Gradwohl, R., Snethen, K.L., Schroder, J.L. (2001). Chemical Immobilization of Lead, Zinc and Cadmium in Smelter-Contaminated Soils Using Biosolids and Rock Phosphate. *J. Environ. Qual.* 30: 1222-1230.

Bigham, J.M. y Nordstrom, D.K. (2000). Iron and Aluminium Hydroxysulfates from Acid Sulfate Waters. En: *Sulfate Minerals –Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance-*, ed. Por Alpers, C.N.; Jambor, J.L. y Nordstrom, D.K.; Mineralogical Society of America, *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, vol. 40, pp. 351-403.

Bolzicco, J.; Carrera, J.; Ayora, C.; Cerón, J.C. y Fernández, I. (2001). Comportamiento y evolución de una barrera geoquímica experimental río –Aznalcóllar- España. *Investigación, Gestión y Recuperación de Acuíferos Contaminados, IGME*, pp. 35-46.

Blowes, D.W. y Jambor J.L. (1990). The pore water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings, Waite Amulet, Quebec Canada. *Applied Geochemistry*, vol. 5: 327-346.

Blowes, D.W. y Ptacek, C.J. (1994). Acid-neutralization mechanisms in inactive mine tailings. En: *The Environmental Geochemistry of Sulfide-mine wastes, Short Course, Handbook 22*, pp. 271-292. Mineralogical Association of Canada, Waterloo, Canada.

Blowes, D.W.; Ptacek, C.J.; Benner, S.H.; McRae, C.W.T.; Bennet, T.A. y Puls, R.W. (2000). Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers. *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 45: 123-137.

Blowes, D.W.; Ptacek, C.J.; Jambor, J.L. y Weisener, C.G. (2004). The Geochemistry of Acid Mine drainage. En: "Environmental Geochemistry", Ed. Por Lollar, B.S., pp. 149-204.

Cao, X., Wahbi, A., Ma, L., Li, B., Yang, Y. (2009). Immobilization of Zn, Cu, and Pb in contaminated soils using phosphate rock and phosphoric acid. *Journal of Hazardous Materials*, 164: 555-564.

Cravotta, C.A. (1998). Effect of sewage sludge on formation of acidic ground water at a reclaimed coal mine. *Ground Water*. 35: 9-19.

De Angelis, G.; Medici, F.; Montereali, M.R.; Pietrelli, L. (2002). Reuse of residues from lead batteries recycle: a feasibility study. *Waste Management*, 22: 925-930.

Dold, B. Y Fontboté, Ll. (2001). Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy and mineral processing. *Journal of Geochemical Exploration*, 74: 3-55.

Durán, H. (1990). El Paleozoico de les Guillerries. *Acta Geologica Hispanica*, 25 (1-2): 83-103.

Dybowska, A., Farago, M., Valsami-Jones, E., Thornton, I. (2006). Remediation strategies for historical mining and smelting sites. *Science Progress*, 89 (2): 71-138.

Enrique, P., 1990. The Hercynian intrusive rocks of the Catalonian Coastal Ranges (NE Spain). *Acta Geologica Hispanica* 25: 39-64.

Environmental Agency (2004). Review of scientific literature on the use of stabilisation/solidification for the treatment of contaminated soil, solid waste and sludges. Science Report SC980003/SR2, Bristol UK.

EPA (1996). Managing Environmental Problems at Inactive and Abandoned Metal Mine Sites. E.P.A./ 625/R-95/007, 91 pp.

EPA (1998). Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation. EPA/600/R-98/125, 94 pp.

Folch, A., Más-Pla, J., 2005. Modelling the influence of fractures on the recharge in range-and basin areas. Application to the Selva basin (NE Spain). *Jornadas Internacionales: De la toma de datos y la realización de modelos de agua subterránea a la gestión integrada*. Alicante, AIH-GE, 7 pp.

Forsberg, L.S., Ledin, S. (2006). Effects of sewage sludge on pH and plant availability of metals in oxidizing sulphide mine tailings. *Science on the Total Env.* 353: 21-35.

Förstner, U., Wittman, T.W. (1979). *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Springer-Verlag, 486 pp.

Hulshof, A.H., Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Gould, W.D. (2003). Microbial and nutrient Investigations into the use of in Situ layers for Treatment of tailings Effluent. *Environ. Sci. Technol.* 37: 5027-5033.

Hulshof, A.H.M., Blowes, D.W., Gould, W.D. (2006). Evaluation of in situ layers for treatment of acid mine drainage: A field comparison. *Water Research.* 40: 1816-1826.

Jambor, J.L.; Nordstrom, D.K. y Alpers, C.N. (2000). Metal-sulfate Salts from Sulfide Mineral Oxidation. En: *Sulfate Minerals –Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance-*, ed. Por Alpers, C.N.; Jambor, J.L. y Nordstrom, D.K.; Mineralogical Society of America, *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, vol. 40, pp. 303-350.

Jambor, J.L.; Blowes, D.W. y Ritchie, A.I.M. (2003). *Environmental Aspects of Mine Wastes*. Mineralogical Association of Canada, Short Course Series, vol. 31: 430 pp.

Lottermoser, B. (2003). *Mine Wastes*. Springer, Berlín, 277 pp.

Ludwig, R.D., McGregor, R.G., Blowes, D.W. Benner, S.G. y Mountjoy, K. (2002). A permeable reactive barrier for treatment of heavy metals. *Ground Water*, 40(1): 59-66.

Mc Govern, T., Turlough, G., Horner, S. y Davey, B. (2002). Design, construction and operation of a funnel and gate in-situ permeable reactive barrier for remediation of petroleum hydrocarbons in groundwater, *Water, Air, and Soil Pollution* 136: 11-31.

McGregor, R.G., Blowes, D.W., Jambor, J.L. and Robertson, W.D. (1998). The solid-phase controls on the mobility of heavy metals at the Copper Cliff tailings area, Sudbury, Ontario, Canada, *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 33: 247-271.

McLemore, V.T. (2008). *Basics of Metal Mining Influenced water*. Vol. 1. SME, 103 pp.

Melamed, R.; Cao, X.; Chen, M.; Ma, L.Q. (2003). Field assessment of lead immobilization in a contaminated soil after phosphate application. *Science of Total environment*, 305: 117-127.

Miretzky, P.; Fernández-Cirelli, A. (2008). Phosphates for Pb immobilization in soils: a review. *Environ. Chem. Lett.* 6:121-133.

Naftt, D.L. ; Morrison, S.J.; Davis, J.A. and Fuller, C.C (2002). *Handbook of Groundwater Remediation Using Permeable Reactive Barriers*, Academic Press, New York, 539 pp.

Navarro, A.; Chimenos, J.M^a; Pérez, E. Y Espiell, F. (2001). Evaluación del comportamiento de una barrera reactiva mediante ensayos en columna. VII Simposio de Hidrogeología, Murcia, Hidrogeología y Recursos Hidráulicos, vol. XXIV, pp. 327-339.

Navarro, A. y Chimenos, J.M. (2002): "Descontaminación de aguas subterráneas mediante barreras reactivas permeables". Tecnología del Agua, 230: 38-45.

Navarro, A., Chimenos, J.M. y Muntaner, D.(2003). Caracterización de materiales reactivos para el control de metales pesados en aguas subterráneas. Hidropres, 39: 64-74.

Navarro, A.; Collado, D.; Carbonell, M. Y Sánchez, J.A. (2004). Impact of Mining Activities in a semi-arid environment: Sierra Almagrera district, SE Spain. Environmental Geochemistry and Health, 26: 383-393.

Navarro, A. (2005). Tratamiento de suelos y efluentes mineros mediante materiales reactivos. VI Simposio del Agua en Andalucía, tomo 2, pp. 1265-1275.

Navarro, A., Chimenos, J.M., Muntaner, D., Fernández, I. (2006). Permeable Reactive Barriers for the Removal of Heavy Metals: Lab-Scale Experiments with Low-Grade Magnesium Oxide. Ground Water Monitoring & Remediation. 26(4): 142-152.

Navarro, A., Martínez, F. (2008). Effects of sewage sludge application on heavy metal leaching from mine tailings impoundments. Bioresource Technology 99: 7521-7530.

Park, C. (2000). Hydration and solidification of hazardous wastes containing heavy metals using modified cementitious materials. Cement and Concrete Research, 30: 429-435.

Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J. (1999). User's Guide to PHREEQC (version 2)-a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 99-4259.

Puigdomenech, I. (2004). Make Equilibrium using Sophisticated Algorithms (MEDUSA) program, Inorganic Chemistry Department. Royal Institute of Technology, 100 44, Stockholm, Sweden. <http://web.telia.com/>

Ribet, I., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., Jambor, J.L. (1995). The potential for metal release by reductive dissolution of weathered mine tailings. Journal of Cont. Hydrology. 17: 239-273.

Romero, F.M.; Armienta, M.A. y González-Hernández, G. (2007). Solid-phase control on the mobility of potentially toxic elements in an abandoned lead-zinc mine tailings impoundment, Taxco, Mexico. Applied Geochemistry, 22: 109-127 pp.

Seal, R.R. y Foley, N.K. (2002). Progress on Geoenvironmental Models for Selected Mineral Deposit Types. U.S. Geological Survey Open-File Report 02-195, 213 pp.

Schwab, P., Zhu, D., Banks, M.K. (2007). Heavy metal leaching from mine tailings as affected by organic amendments. *Bioresource Technology*. 98 (5): 2935-2941.

Theodoratus, P., Moirou, A., Xenidis, A., Paspialanis, I. (2000). The use of sewage sludge for the stabilization of soil contaminated by mining activities. *J. Hazardous Mat.* B77: 177-191.

Thevenin, G.; Pera, J. (1999). Interactions between lead and different binders. *Cement and Concrete Research*, 29: 1605-1610.

Urasa, I.T., Macha, S.F. (1997). Investigation into heavy metal uptake by waste water sludges. *Water, Air and Soil Poll.* 109: 207-218.

Vidic, R.D., Pohland F.G., 1996. Treatment Walls. Technology Evaluation Report TE-96-01. Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center. Pittsburgh. USA.

Yang, J.; Mosby, D.; Casteel, S.W.; Blanchar, R.W. (2002). In vitro Lead Bioaccessibility and Phosphate Leaching as Affected by Surface Application of Phosphoric Acid in Lead-Contaminated Soil. *Arch. Environm. Contam. Toxicol.*, 43: 399-405.

Yang, J.; Mosby, D. ; Casteel, S.W.; Blanchar, R.W. (2001). Lead Immobilization Using Phosphoric Acid in a Smelter-Contaminated Urban Soil. *Environ. Sci. Technol.*, 35: 3553-3559.

Yang, J.; Mosby, D. (2006). Field assessment of treatment efficacy by three methods of phosphoric acid application in lead-contaminated urban soil. *Science of Total Environment*, 366: 136-142.

Younger, P.L., Banwart, S.A., Hedin, R.S. (2002). *Mine Water: Hydrology, Pollution, Remediation*. Kluwer Academic Publ., Dordrecht/Boston/London, 442 pp.

Yukselen, M.A.; Alpaslan, B. (2001). Leaching of metals from soil contaminated by mining activities. *Journal Of Hazardous Materials*, B87: 289-300.