

ANÁLISIS DEL CO-TRATAMIENTO PASIVO DE AGUAS RESIDUALES MUNICIPALES Y DRENAJE ACIDO DE MINAS EN CERRO RICO DE POTOSÍ, BOLIVIA

ANALYSIS OF MUNICIPAL WASTEWATER AND ACID MINE DRAINAGE PASSIVE CO-TREATMENT AT CERRO RICO DE POTOSÍ, BOLIVIA

**William H.J. Strosnider¹, Sergio Carvajal¹, Freddy Llanos-López², Robert W. Nairn³,
Rebecca A.M. Peer¹, Brandon K. Winfrey⁴**

(1) Saint Francis University, Environmental Engineering Program, Center for Watershed Research & Service, 117 Evergreen Drive, Loretto, PA, 15940 U.S.A.

(2) Universidad Autónoma "Tomás Frías", Departamento de Ingeniería de Minas, Ciudad de Potosí - Bolivia

(3) University of Oklahoma, 344 Carson Engineering Center, 202 W. Boyd Street, Norman, OK, 73019 U.S.A.

(4) University of California, Department of Environmental Health Sciences, Los Angeles, CA 90095 U.S.A.

*autor correspondiente (e-mail: bill.strosnider@gmail.com)

Recibido: 06/11/2014 - Evaluado: 12/01/2015 - Aceptado: 23/04/2015

RESUMEN

El drenaje ácido de minas (DAM) es un problema a nivel mundial. El co-tratamiento pasivo de DAM con aguas residuales municipales (ARM) es una manera efectiva y de bajo costo que utiliza los nutrientes de ARM para tratar las concentraciones de metales y sulfato en DAM. Cerro Rico de Potosí, Bolivia es una de las grandes ciudades mineras en el mundo que tiene muchos problemas con el DAM. El objetivo de este estudio fue determinar velocidades de reacción de Al, Fe, Mn, Zn, y otros metales en DAM provenientes de un flujo de agua en Cerro Rico usando un sistema reactor de tres etapas. El DAM tenía un pH de 3.58, acidez de 1080 mg/L equivalente a CaCO₃ conteniendo concentraciones de 12, 68, 17, y 550 mg/L de Al, Fe, Mn y Zn respectivamente. Las velocidades de reacción de Al, Fe, Mn y Zn fueron de 1.43, 2.09, 0.01 y 0.10 d⁻¹, respectivamente.

ABSTRACT

Acid mine drainage (AMD) is a worldwide environmental problem. The passive co-treatment of AMD with municipal waste water (MWW) is a cost effective approach that uses nutrients in MWW in order to treat high concentrations of metals and sulfate found in AMD. Cerro Rico de Potosí in Bolivia is one of the biggest mining cities in the world, and it is constantly facing problems with AMD. The goal of this study was to determine the reaction rates of Al, Fe, Mn, Zn, and other metals found in an AMD discharge from Cerro Rico by a three-stage reactor system. The AMD had a pH of 3.58 and acidity of 1080 mg/L as CaCO₃ equivalent containing 12, 68, 17 and 550 mg/L of dissolved Al, Fe, Mn, and Zn respectively. The reaction rates of Al, Fe, Mn, and Zn were 1.43, 2.09, 0.01, and 0.10 d⁻¹, respectively.

Palabras clave: aluminio, hierro, zinc, manganeso

Keywords: aluminum, iron, zinc, manganese

INTRODUCCIÓN

El co-tratamiento pasivo de drenaje ácido de minas (DAM) y aguas residuales municipales (ARM) es un nuevo enfoque sinérgico que aborda aspectos del tratamiento pasivo y activo de DAM tal como el tratamiento activo de ARM convencional. El tratamiento pasivo de DAM a menudo requiere donantes adecuados de electrones de sustratos orgánicos para la liberación de oxígeno disuelto (OD), reducción de sulfato bacterial, y reducción de metales bacteriamente influenciados. El tratamiento de DAM activo necesita la adición de agentes alcalinos, tal como NaOH, para elevar el pH y reducir la solubilidad de los metales. El tratamiento activo de ARM convencional puede requerir aceptores de electrones para la oxidación bacterial del sustrato de carbón, químicos para la eliminación de patógenos y filtración, coagulación y/o floculación físico/química. El co-tratamiento pasivo permite que la alcalinidad, nutrientes y sustratos orgánicos de ARM sean mezclados con los aceptores de electrones (ej., sulfato, Fe^{3+}), coagulantes (ej., Al^{3+} y Fe^{3+}), y con las propiedades desinfectantes de DAM bajo condiciones controladas para lograr el mejoramiento sustancial de la calidad del agua sin la necesidad de energía continua o insumos de materiales refinados (Strosnider *et al.*, 2011a). El co-tratamiento pasivo también es beneficiado cuando los componentes que están altamente concentrados en una corriente de efluente tienden a ser relativamente baja en la otra.

A pesar de que Roetman (1932), sugirió mezclar DAM con ARM para la remoción de patógenos, solo algunos sistemas han sido construidos para co-tratar simultáneamente estos efluentes. McCullough *et al.* (2008), documentó el mejoramiento de calidad de agua espontánea y la reducción de sulfato bacterial en un estanque de evaporación en el cual DAM de alta concentración fue introducido por accidente en ARM. Recientemente, McCullough y Lund (2011), investigaron la biorremediación de DAM usando aguas residuales y desechos de jardines verdes como una sustitución de carbono orgánico para facilitar la reducción de sulfato a baja escala contenidos en un pozo de agua del lago con pH de 2,4 y con concentraciones de 200, 690 y 16 mg/L para Al, Fe, y Zn, respectivamente. Estos autores encontraron niveles de biorremediación más altas en DAM previamente tratado con aguas residuales que en desechos verdes. Johnson y Younger (2006), construyeron un sistema de tratamiento en un humedal de una etapa a escala de campo, que mejoró exitosamente la calidad de agua de un efluente débil secundario de ARM (demanda bioquímica de oxígeno de 5 días, $\text{DBO}_5 \sim 14$ mg/L) y relativamente débil de DAM (alcalinidad neta con ~ 3 mg/L Fe). Rose *et al.* (1998), desarrollaron sistemas basados en algas en la estabilización de humedales de desechos que trataban DAM sintéticos y efluentes de curtiembre, ricos en carga orgánica, para lograr una eliminación relativamente alta de metales. A pesar del rendimiento prometedor a corto plazo, estos sistemas de efluentes mezclados fallaron después de algunos meses por la toxicidad metálica de las algas. En estudios, a escala de laboratorio, Van Hille *et al.* (1999), inicialmente separaron los desechos de corrientes, usando ARM para crear un efluente rico en algas, con pH alto, antes de mezclar con DAM. Strosnider y Nairn (2010), demostraron que múltiples metales y metaloides peligrosos pueden ser removidos de la solución con una incubación de etapa individual de alta concentración de DAM, proveniente del Cerro Rico de Potosí (Bolivia), y ARM no tratada con y sin la presencia de piedra caliza. Recientemente, estudios de Hughes y Gray (2012), indicaron que el proceso convencional de lodos activados podría aplicarse al co-tratamiento activo de DAM y ARM.

Hasta el 2011, ningún sistema había sido reportado para tratar pasivamente los DAM de alta concentración y ARM no tratadas, en forma simultánea (Strosnider *et al.*, 2011a). Este flujo continuo a través de un sistema de laboratorio con condiciones ambientales controladas consistió en la aclaración de un estanque bioreactor que contenía piedra caliza superpuesta por medios biológicos inertes y un humedal aeróbico. El sistema continuo efectivamente procesa DAM sintético de alta concentración y ARM sin ninguna clase de sólidos de gran tamaño (proveniente de la ciudad de Norman, Oklahoma, USA), la cual no requiere entradas no renovables de energía continua. Strosnider *et al.* (2011a; 2011b), reportaron la eliminación de Al, As, Cd, Fe, Mn, Pb y Zn con una reducción significativa de sus concentraciones a 99,8; 87,8; 97,7; 99,8; 13,9; 87,9; y 73,4% respectivamente, y una conversión de afluente de acidez neta a un efluente con una alcalinidad neta neutral. El sistema recibió ARM con un DBO_5 total de 265 mg/L y produjo un efluente con DBO_5 con valores bajo los límites de detección (Strosnider *et al.*, 2011c). El PO_4^{3-} fue disminuido a niveles menores de los límites de detección y NH_4^+ se redujo

a un 46,4% (Strosnider *et al.*, 2011c). Fueron detectadas reducciones en coliformes totales, coliformes fecales, *E. coli*, y estreptococos fecales cercana al 100% (Winfrey *et al.*, 2010).

El objetivo de este estudio fue dar el siguiente paso, es decir, evaluar la viabilidad del co-tratamiento pasivo de múltiples etapas, mediante el ensayo con el enfoque de los flujos de residuos de alta resistencia (DAM y ARM) presentes en la ciudad de Potosí (Bolivia), a temperatura ambiente.

MATERIALES Y MÉTODOS

Colección de efluente

Las muestras de DAM y ARM de alta concentración fueron recolectadas en Potosí (19,58° S; 65,75° W). Estos DAM y ARM no tratadas contaminaron severamente las cabeceras del río Pilcomayo (Strosnider *et al.*, 2011d; 2011e). ARM no tratadas fueron recolectadas de un afluente sin nombre al Río Huarampaya que drena ARM del sector central norte de la ciudad de Potosí (Fig. 1). DAM fue recolectado de un portal abandonado de la mina Esperanza que estaba drenando operaciones mineras activas (Fig. 1). Strosnider *et al.* (2011d, 2011e) previamente caracterizaron ambas fuentes.

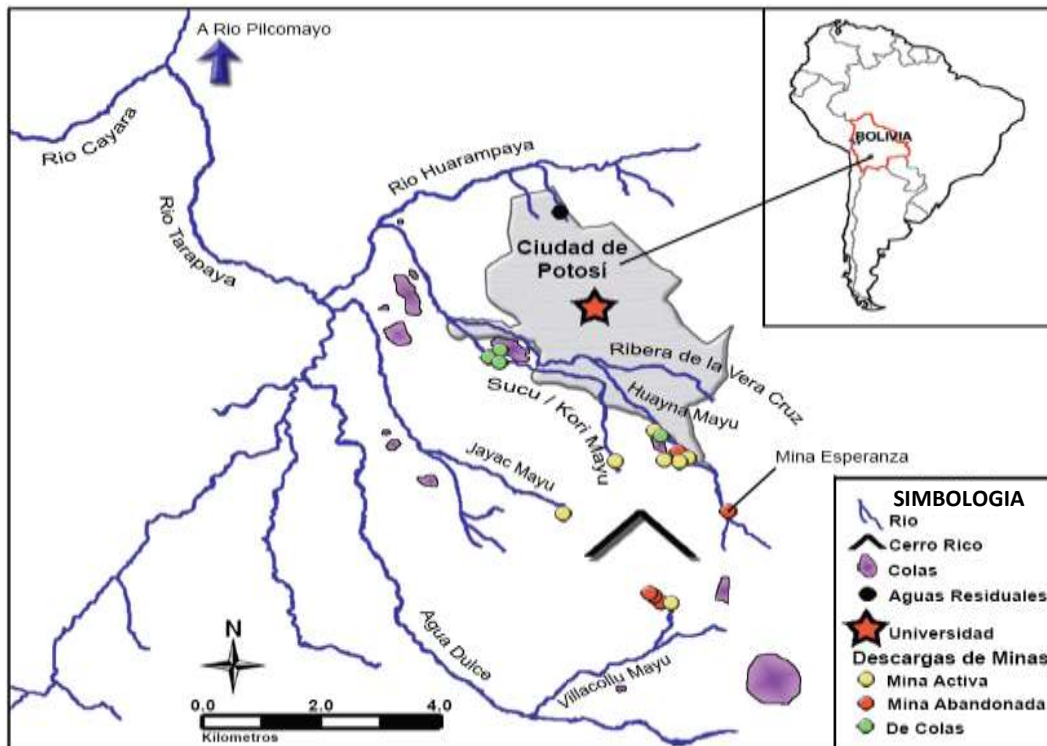


Fig. 1: Ubicación de las fuentes de efluente con respecto a las áreas urbanizadas de Potosí, descargas de minas y ubicación del experimento (Fuente: Universidad Autónoma Tomas Frías).

Diseño Experimental

El experimento involucró tres procesos unitarios en serie, los cuales se realizaron en cuadruplicado. El primer proceso unitario emula un pozo de sedimentación primaria, donde ARM y DAM se mezclan, reaccionan y sólidos se asientan. La segunda unidad de proceso emula un drenaje de piedra caliza anóxica para la generación de

alcalinidad, un proceso unitario común para el tratamiento pasivo de DAM. El último proceso unitario emula un estaque de oxidación para Fe y precipitación y oxidación de Mn.

Las ARM y los DAM fueron introducidos al sistema en una proporción de 5:1 (DAM:ARM) para producir un pH inicial cercano al producido en el estudio previo de co-tratamientos realizado por Strosnider *et al.* (2011a), usando una cantidad mínima de ARM, de manera que los efectos del tratamiento sinérgicos puedan ser investigados. Los tiempos de residencia en los procesos unitarios fueron 24, 36 y 48 h; para el pozo de sedimentación, piedra caliza y pozo de oxidación, respectivamente. Los tiempos de retención fueron de 1.5 - 2.5 h, los cuales son típicos para los sistemas de clarificación primaria de ARM (Metcalf & Eddy, 1991; Frigon *et al.*, 2006). Sin embargo, pueden existir tiempos de retención que en general alcanzan las 6 o más horas (Anderson, 1981; Gernaey *et al.*, 2001). El tiempo de residencia para el pozo de sedimentación fue relativamente largo, porque los autores notaron en estudios anteriores que los DAM mezclados con ARM forman un ligero floculante amorfo (Strosnider *et al.*, 2011a). El tiempo de retención de la piedra caliza estuvo dentro del rango estándar para los sistemas de tratamiento pasivos (Watzlaf *et al.* 2004; Cravotta, 2003). Los pozos de oxidación son típicamente dimensionados para eliminar $20 \text{ g d}^{-1} \text{ m}^{-2}$ de Fe (Watzlaf *et al.* 2004). Sin embargo, para maximizar la eliminación de Fe y permitir la eliminación subsecuente de Mn, el tamaño del proceso unitario del pozo de oxidación fue incrementado en un factor de diez.

Los pozos de sedimentación fueron construidos a partir de contenedores plegables de LDPE (polietileno de baja densidad) de 1 L, los cuales son comúnmente usados para exámenes de incubación de DAM (e.g., Strosnider & Nairn, 2010; Cravotta, 2003). Después de un tiempo de residencia de 24 horas, el efluente fue decantado cuidadosamente hacia el proceso unitario de piedra caliza para evitar el arrastre de oxígeno. El proceso unitario para piedra caliza estuvo compuesto por el mismo tipo de contenedores de 1 L cerrados y rellenos con este material (con porosidad aproximada de 50%). La piedra caliza de alta calidad (>90% CaCO_3) tuvo un diámetro aproximado de 2 cm, y fue donada por Estuquera Carata, el cual es un productor local de cal viva, que se ubica aproximadamente a 10 km de Potosí, la que recolecta piedra caliza de depósitos cercanos. Después de un tiempo de residencia de 24 horas, el efluente de piedra caliza fue decantado al proceso unitario del pozo de oxidación a una altura aproximada de 30 cm, para simular una cascada y provocar el arrastre de oxígeno. No fue posible trasladar la mezcla sin una re-suspensión sustancial del sedimento. El proceso unitario del pozo de oxidación se realizó en contenedores plegables de 1 L. Las ARM y los DAM fueron colocados en el sistema durante las ocho horas de recolección. Todos los procesos unitarios estuvieron expuestos a temperaturas ambientales, los cuales se mantuvieron entre 8,2 a 10,3 °C durante el transcurso del experimento.

En la mezcla del afluente real (MezAct), los datos fisicoquímicos fueron registrados y las muestras fueron tomadas durante cinco minutos, a partir de la mezcla del efluente. La composición química de la mezcla de afluente teórica (MezTeo), por la reactividad rápida de estas aguas, fue calculada usando una proporción de DAM a ARM. A través de este experimento, los datos fisicoquímicos fueron registrados y las muestras fueron tomadas justo antes de la transferencia del efluente de una unidad procesadora al efluente de la otra. En el caso del pozo de oxidación, datos y muestras fueron tomados después del tiempo de residencia prescrito.

Recolección de Datos

Temperatura (T), pH, OD y conductividad específica (CE) fueron determinadas usando un multímetro Orion 1230. Las titulaciones de alcalinidad fueron conducidas de acuerdo a métodos estándares y al Hach Method 8203 (APHA, 1998; Hach, 2006). Los metales totales y disueltos fueron recolectados en botellas HDPE de 60 mL, conservados con ácido nítrico y guardado a 4°C hasta la digestión ácida de microondas, siguiendo el método 3015 de la EPA (Agencia de Protección Ambiental). Las muestras de metales disueltos fueron filtradas a través de un filtro de nylon de 0.45- μm para después ser analizadas a través del espectrómetro Varias-Pro® de emisión de plasma óptica-simultánea acoplado, de acuerdo con el método 6010 de la USEPA, en los laboratorios del Centro para la Restauración de Ecosistemas y Cuencas en la Universidad de Oklahoma. Las muestras para los análisis de aniones fueron recolectadas en botellas HDPE de 30 mL y conservadas a 4°C hasta ser filtradas a

través de cartuchos de H Dionex OnGuard® II y filtros de nylon de 0.2- μm en los laboratorios del Centro para la Restauración de Ecosistemas y Cuencas en la Universidad de Oklahoma. Por las dificultades de transporte y logística de las muestras de las tierras altas de Bolivia hacia el centro de US, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) recomienda mantener los tiempos para NO_2 , NO_3 y PO_4 aproximadamente dos semanas. Fue utilizada una unidad de cromatografía de iones compacta MetrOhm® 761, para cuantificar las concentraciones de aniones siguiendo el método 300 de USEPA. De acuerdo con el protocolo de USEPA, fueron obtenidas en forma aleatoria, muestras en duplicados y/o triplicados, de metales, medidas para metales y concentraciones de aniones, con el fin de garantizar el control y la calidad de estas.

Modelación Geoquímica

La versión 2.14.03 de PHREEQC (Parhurst & Appelo, 1999) junto con la base de datos MinteqV4, fueron empleadas para modelar las posibles especies de los principales constituyentes que podrían ser súper o menos saturadas usando el cálculo de índices de saturación (IS) en cada etapa. La actividad de electrones fue calculada dentro de PHREEQC, empleando la ecuación de Nernst usando oxígeno y agua como el par redox dominante. Todos los valores de actividad de electrones fueron corroborados de acuerdo con los rangos esperados en aguas naturales (Eby, 2004). PHREEQC y la base de datos MinteqV4 han sido comúnmente aplicadas a drenaje ácido de minas con resultados de confianza (Tonkin *et al.*, 2002; Merkel & Planer-Friedrich, 2008).

Análisis de Datos

La acidez neta y la acidez fueron calculadas de acuerdo con Younger *et al.* (2002). Para los cálculos de acidez, fue asumido que todo el Fe disuelto estaba como Fe(II) con $\text{pH} > 3$, porque Fe(II) predomina en la mayor parte de las soluciones con $\text{pH} > 3$ (Cravotta, 2003; Kirby & Cravotta, 2005). Para facilitar el cálculo de los promedios y la aplicación de pruebas estadísticas, un valor medio del margen que puede ser detectado, fue asignado a los valores por debajo de los límites de detección (Miller & Miller, 1986). El *t*-test de Welch fue aplicado para comprobar los cambios significativos a través del sistema, porque estos conjuntos de datos fueron generalmente normales, ya que presentan una estadística homoscedástica (la varianza del error se mantuvo constante).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Características del Afluente

Las características del afluente son presentadas en las Tablas 1 y 2. El DAM tratado en este estudio es de menor concentración que la mayoría del generado en la base del distrito minero de metales preciosos en el Cerro Rico de Potosí (Strosnider *et al.*, 2011e). Sin embargo, el DAM tenía concentraciones de Zn y acidez mucho menores al DAM promedio de minas de carbón (Watzlaf *et al.*, 2004). Las ARM pueden ser caracterizadas como "concentradas" de acuerdo a las designaciones creadas por Metcalf y Eddy (1991), debido a las altas concentraciones de alcalinidad y cloro.

Generación de alcalinidad

La alcalinidad producida por la piedra caliza fue representativa de la capacidad de desagüe que tiene la piedra caliza anóxica en el mundo real (Watzlaf *et al.*, 2004; Cravotta, 2003) (Figura 2). La generación continua de la alcalinidad después de que el proceso unitario de piedra caliza, indicó el lavado de algunas pequeñas partículas de piedra caliza en las lagunas de oxidación. Tal como el caso del estudio de laboratorio anterior con DAM sintético (Strosnider *et al.*, 2011b), la alcalinidad proveniente por las ARM y generada por la piedra caliza fue suficiente para producir aguas con alcalinidad residual después de la oxidación generadora de protón y/o hidrólisis de Al, Fe, Mn y Zn.

Tabla 1: Afluente de DAM y ARM propiedades fisicoquímicas y concentración de aniones.

	DAM	ARM
pH (s.u.)	3.58	9.05
CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1915	1315
T ($^{\circ}\text{C}$)	8.4	10.0
OD (mg/L)	9.2	2.3
Alcalinidad (mg/L [*])	0.0	418
Acidez (mg/L [*])	1080	1.2
Acidez neta (mg/L [*])	1080	-417
Cl (mg/L)	9.70	141
F (mg/L)	<0.1	15.5
NO ₂ (mg/L)	<0.5	<0.5
NO ₃ (mg/L)	5.56	<0.5
PO ₄ (mg/L)	<0.75	37.7
SO ₄ (mg/L)	1180	13.1

* = como equivalente a CaCO₃

Tabla 2: Afluente de DAM y ARM total (tot) y disuelta (dis) concentración de metales.

	DAM (tot)	DAM (dis)	ARM (tot)	ARM (dis)
mg/L				
Al	12.4	12.2	6.80	0.060
Ca	134	136	60.2	43.5
Fe	69	67.7	10.9	0.161
K	12.5	12.3	61.9	58.1
Mg	19.0	19.0	11.6	8.36
Mn	17	17	0.710	0.118
Na	14.3	14.3	92.0	91.8
Zn	546	552	5.43	0.211

Aluminio

Aluminio fue primariamente removido de la solución en el primer proceso unitario, además se observó su eliminación en la fase de piedra caliza. La solubilidad de Al disminuye dramáticamente en pH 5-8 (Watzlaf *et al.*, 2004; Younger *et al.*, 2002). Al hidrolizar Al para formar oxihidroxidos de Al insolubles, combinándolo con fosfato para formar un sólido relativamente estable, y la formación de complejos con la materia orgánica en partículas, éste puede reaccionar con carbón orgánico disuelto y precipitarse (Metcalf & Eddy, 1991; Omoike & Vanloon, 1999; Younger *et al.*, 2002). Es probable que estos mecanismos de eliminación estuvieran ocurriendo a velocidades diferentes en el proceso unitario del pozo de sedimentación. Varias formas cristalinas y amorfas de solidos de Al (ej. gibsitita, alunita, boehmita) fueron previstas para ser súper saturadas y después precipitadas

usando el PHREEQC en los tres procesos unitarios. En el proceso unitario de piedra caliza, el pH se incrementó a 6,91, el cual disminuyó la solubilidad de Al. La evidencia de esta formación de sólidos es la proporción elevada de Al disuelto en la piedra caliza (total $0,53 \pm 0,45$ mg/L vs. Disuelto $0,030 \pm 0,001$ mg/L). La rápida eliminación de Al fue similar a la observada en estudios previos de laboratorio (Strosnider *et al.*, 2011a).

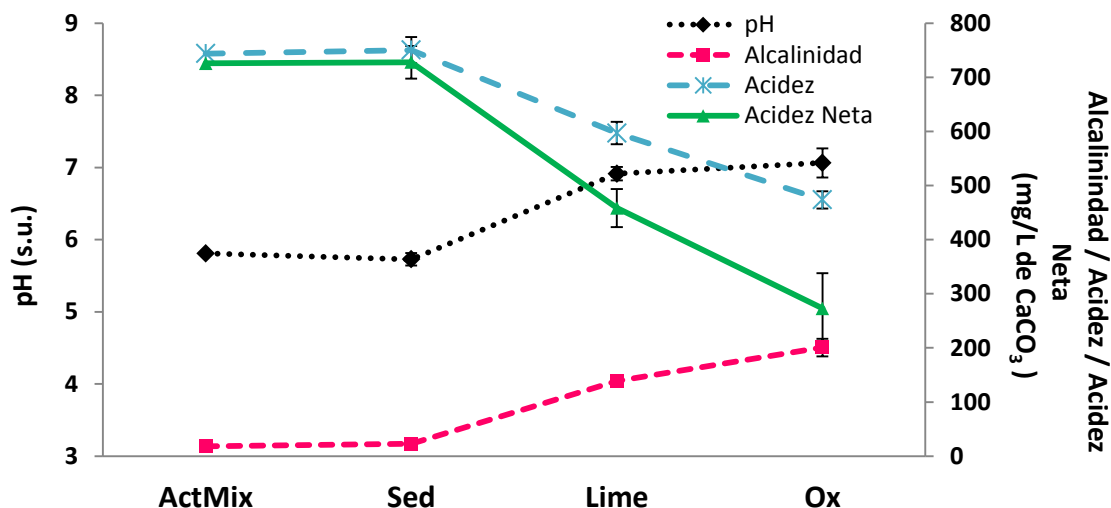


Fig: 2. pH promedio, alcalinidad, acidez calculada, y acidez neta de la mezcla inicial y a través del sistema (n=4). Barras de error representan el 95% del intervalo de confianza y no son visibles cuando las barras son más pequeñas que el símbolo.

Hierro

El hierro (Fe) fue removido de la solución en cada proceso unitario, además de que la reacción con fosfato removió algo de Fe de la solución y los pozos de sedimentación (e.g, Metcalf & Eddy, 1991; Ruihua *et al.*, 2011). El IS para un fosfato de hierro sólido (stengita) fue positivo en la mezcla teórica, y el Fe disuelto proveniente de DAM es un coagulante comprobado como efectivo para la eliminación de fosfato (Rao *et al.*, 1992; Ruihua *et al.*, 2011). La combinación de ligandos bióticos y abióticos (e.g., Fletcher & Beckett, 1987), tal como la oxidación, hidrólisis, y sedimentación también disminuyeron las concentraciones de Fe en los pozos de sedimentación. Oxidación, hidrólisis, y sedimentación fueron los mecanismos de eliminación de Fe en los pozos de oxidación debido a elevados niveles de OD y pH. El óxido de Fe y especies oxihidróxidas (e.g., ferrihidrita, goethita, hematitas) fueron encontradas sobresaturadas a través de los tres procesos unitarios, empleando modelización PHREEQC, la cual se comportó de acuerdo con los hallazgos previamente observados por Tonkin *et al.* (2002). La piedra caliza produjo suficiente alcalinidad, la cual amortiguó el pH a través de los pozos de oxidación durante la oxidación e hidrólisis de Fe, un proceso productor de $[H^+]$. En esta experiencia, la eficiencia de la eliminación de Fe fue alta (>99,8%), así como se reporta en el experimento previo de DAM y ARM de alta concentración (>99,9%) (Strosnider *et al.*, 2011a). En general, la velocidad de eliminación de hierro removido fue de $2,09 d^{-1}$ o $8,36 g/m^3/d$ (Tablas 5 y 7) utilizando un volumen de $0,003 m^3$ y una velocidad de flujo de $0,0006 m^3/d$. Dempsey *et al.* (2001), encontraron velocidades de eliminación de 18 y $42 g/d^{-1}/m^2$, donde en ambos casos el hierro fue removido en su totalidad. Después de hacer los ajustes de acuerdo al área, la velocidad de eliminación fue de $0,84 g/m^2/d$, la cual es claramente mucho menor que las encontradas por Dempsey *et al.* (2001). Como se menciona previamente, el hierro en este caso fue removido en un 99,9%, lo que lleva a la conclusión que la velocidad de eliminación fue limitada por la cantidad de hierro que el afluente contenía al principio del experimento. Debido a que el hierro fue removido en su totalidad, la velocidad de eliminación se detuvo, demostrando una cantidad mucho menor a la encontrada en otros estudios; sin embargo la meta de eliminar todo el hierro, lo cual es una de las características más importantes e influyentes en el DAM, fue alcanzada.

La presencia de OD permitió la oxidación, hidrólisis y precipitación de Fe(II) en las partes de la piedra caliza con el pH más alto. En el drenaje de piedra caliza anóxico, el OD no llegó a los parámetros de diseño sugeridos de <1 mg/L para limitar la oxidación de Fe(II), lo que hubiera formado Fe(III) y después Fe(OH)₃, el cual cubriría la piedra caliza bajando significativamente la producción de alcalinidad y porosidad (Younger *et al.*, 2002). La temperatura relativamente baja del experimento, incrementó la solubilidad del OD mientras disminuía la actividad de los organismos heterotróficos requeridos para llevar el OD < 1 mg/L. La proporción comparativamente baja de ARM a DAM podría ser incrementada a menores concentraciones de OD en la piedra caliza, para hacer frente a este problema tal como ha sido realizado previamente (Strosnider *et al.*, 2011a)

Manganeso

Tal como era esperado, el Mn se mantuvo sin cambios a través del sistema hasta los pozos de oxidación donde se notó una disminución significativa. La oxidación eventual e hidrólisis de Mn fue posible por el incremento de pH y la disminución en concentraciones de Fe disuelto. A pesar de que los óxidos e hidróxidos de Mn (e.g., manganita, pirolusita) fueron modelados para ser súper saturados (IS 5,3 – 10,7) en los tres procesos unitarios, la eliminación de Mn hubiera sucedido primariamente al final del tiempo de residencia donde las concentraciones de Fe disuelto eran más bajas. Fe (II) reducirá formas oxidadas de Mn cuando esté presente (Watzlaf *et al.*, 2004). La eliminación de Mn fue similar a la observada en pasados experimentos de co-tratamiento con DAM sintético (Strosnider *et al.*, 2001a). En aplicaciones futuras, la eliminación de Mn podría ser optimizada agregando una capa de piedra caliza después del proceso unitario final (pozo de oxidación), para estimular la formación de óxidos de Mn; el cual es un proceso unitario común efectivamente usado en tratamientos pasivos de DAM (Bamforth *et al.*, 2006).

Zinc

Zinc fue primariamente eliminado de la solución en los pozos de piedra caliza y oxidación, donde la esmitsonita estaba marginalmente súper saturada (IS 0,8 – 1,0). Los pH más altos localizados (>8,2) en espacios porosos de la piedra caliza podrían haber llevado a la obtención de IS más altos, y por lo tanto a una formación más rápida de esmitsonita (Nuttall & Younger, 2000). También, Zn pareció sorber oxihidroxidos de Fe que fueron formados por la presencia de oxígeno en la piedra caliza. En los pozos de piedra caliza, la eliminación de Zn fue probablemente debida a la absorción de oxihidroxidos de Fe. Zn tiene una alta afinidad por los oxihidroxidos de Fe, especialmente en un pH alrededor del neutro (Carroll *et al.*, 1998). La velocidad promedio de eliminación de Zn (3,1 g m⁻² d⁻¹) fue más alta a través de este experimento, que en investigaciones de co-tratamientos pasadas (0,62 g m⁻² d⁻¹) (Strosnider *et al.*, 2011a). En aplicaciones futuras, la eliminación de Zn podría ser mejorada agregando una capa de piedra caliza después del proceso unitario final para provocar la formación de esmitsonita; la cual es una propuesta relativamente nueva usada en tratamientos pasivos de DAM (Nuttall & Younger, 200; Nairn *et al.*, 2010).

Sulfato

La reducción bacteriana de sulfato produce alcalinidad de bicarbonato y promueve la formación estable de sulfuro de metales, lo cual es un instrumento importante en la remediación de tratamientos pasivos convencionales de DAM (Younger *et al.*, 2002). Sin embargo, la reducción sustancial de sulfato no ocurrió porque requiere un ambiente anaeróbico, y la comunidad heterótrofa aeróbica no fue suficientemente activa para agotar el efluente de oxígeno en los pozos de sedimentación, o en la etapa de piedra caliza tal como ha ocurrido en estudios pasados de co-tratamientos (Strosnider *et al.*, 2011b). El sulfato tuvo un promedio de 950; 936 ±15; 966 ± 21 mg/L proveniente del MezTeo y a través de cada proceso unitario, respectivamente; los resultados mostraron que estos valores no fueron estadísticamente diferentes entre ellos. Esto pudo deberse a las temperaturas relativamente bajas de los sistemas, la baja proporción de ARM a DAM, y la naturaleza de los experimentos de reactores por lotes. Aunque las concentraciones de metales disueltos presentes son inhibitorias a la actividad de heterótrofos aeróbicos y sulfato de bacterias reducidas (SRB) (Mittal & Ratra, 2000; Neculita *et al.*, 2007), estudios pasados han demostrado que

esto puede ser superado para lograr velocidades más altas de reducción de sulfato y eliminación de oxígeno (Strosnider *et al.*, 2011a; 2011b). Un factor limitante primario pudo haber sido que no había comunidades de microbios preexistentes para esta prueba de reactores por lotes. ARM han sido demostradas como buenas actuando como inóculos de SRB (Sahinkya, 2009; McCullough *et al.*, 2011), pero tal vez la proporción de ARM a DAM era demasiado baja para establecer suficientes comunidades activas de SRB.

Tabla 3: Concentración total de metales disueltos (mg/L) para cada unidad de proceso. El cambio en % corresponde a la diferencia entre la mezcla de afluente y el desagüe. Los cambios de porcentaje significativos de la mezcla de afluente teórica y la unidad de proceso final (pozo de oxidación) están en negritas.

	MWW	DAM	MezTeo	MezAct	Sedimentación	Piedra Caliza	Oxidación	Cambio %
Al	0.0598	12.2	9.77	0.763	0.626	0.0297	0.0326	-99.7
As	<0.022	<0.022	<0.022	<0.022	<0.022	<0.022	<0.022	0
Ca	43.5	136	117	113	115	212	312	166
Cd	0.0006	0.574	0.459	0.436	0.445	0.264	0.0936	-78.5
Cu	0.0152	0.1616	0.132	0.0729	0.0655	0.0519	0.108	-18.3
Fe	0.1609	67.7	54.2	40.2	37.0	9.38	0.0095	-100
K	58.1	12.3	21.5	21.1	21.3	23.7	25.2	17.2
Mg	8.36	19.0	16.9	16.8	17.1	18.5	21.6	28.1
Mn	0.118	17.3	13.9	13.6	13.8	13.7	13.3	-4.52
Na	91.8	14.3	29.8	34.8	35.1	35.6	37.4	25.7
Ni	0.0273	0.158	0.132	0.114	0.112	0.117	0.0983	-25.5
Pb	<0.011	0.111	0.09	0.0379	0.0326	0.0431	0.0485	-45.9
Zn	0.211	552	441	418	426	361	292	-33.9
Ag	<0.0016	0.003	0.0025	0.0025	0.0025	0.0029	0.0034	34.3

Constituyentes de ARM

El sistema transformó nitrógeno y eliminó el fosfato y fluoruro. El nitrato tenía un total de 4,49; $4,43 \pm 0,14$; $3,91 \pm 1,26$; $5,95 \pm 0,25$ mg/L proveniente del MezTeo y a través de cada proceso unitario, respectivamente. No hubo ninguna diferencia significativa hasta los pozos de oxidación, donde hubo un incremento significativa de nitrato. Esta reacción controlada con microbios ocurrió, a pesar de que las concentraciones de Zn según se demostró eran inhibitorias (Hu *et al.*, 2004). La concentración de nitrato está por debajo de los límites de detección (< 0,5 mg/L) en el afluente y a través de todos los procesos unitarios. Fosfato fue disminuido de 7,83 mg/L en el MezTeo, a valores menores a los límites de detección (< 0,75 mg/L) en los pozos de sedimentación, y permanecieron así durante los procesos unitarios restantes en todas las repeticiones. El mecanismo probable para la eliminación de fosfato fue coagulación con Fe (e.g., Ruihua *et al.*, 2011), el cual concuerda con la eliminación de Fe observada anteriormente. La nitrificación y la eliminación a través de fosfato fue también evidente en los experimentos de co-tratamiento a través de flujo continuo (Strosnider *et al.*, 2011c). El fluoruro disminuyó de 3,15 mg/L en el MezTeo a valores menores de los límites de detección (< 0,1 mg/L) en todas las repeticiones de los pozos de sedimentación. Es probable que el fluoruro, el cual era elevado en las ARM, fuera removido por absorción de oxihidroxidos de Fe y Al. Oxihidroxidos de Fe y Al se formaron bajo circunstancias similares proveyendo una capacidad substancial de absorción de fluoruro en el pH presente dentro de los pozos de sedimentación (Raju *et al.*, 1993; Piñón-Miramontes *et al.*, 2003; Dey *et al.*, 2004). Sin embargo, impurezas en la piedra caliza pudieron haber reintroducido el fluoruro dentro del efluente mezclado. Este se incrementó a $0,44 \pm 0,07$ mg/L en el efluente del proceso unitario de piedra caliza.

Tabla 4: Concentración total de metales (mg/L) para cada unidad de proceso. El cambio en % corresponde a la diferencia entre la mezcla de afluente y el desagüe. Los cambios de porcentaje significativos de la mezcla de afluente teórica y la unidad de proceso final (pozo de oxidación) están en negritas

	MWW	DAM	MezTeo	MezAct	Sedimentación	Piedra Caliza	Oxidación	Cambio %
Al	6.80	12.4	11.3	8.80	1.24	0.526	0.058	-99.5
As	0.0537	0.0437	0.0457	0.0241	<0.022	<0.022	<0.022	-100
Ca	60.2	134	120	113	115	238	309	158
Cd	0.0216	0.577	0.466	0.443	0.443	0.246	0.0941	-79.8
Cu	0.0849	0.164	0.148	0.121	0.0697	0.0959	0.112	-24.25
Fe	10.9	68.7	57.1	47.4	38.2	13.1	0.25	-99.6
K	61.9	12.5	22.4	21.6	21.4	24.0	25.4	13.4
Mg	11.6	19.0	17.5	17.1	17.1	19.3	21.7	23.9
Mn	0.710	17.3	14.0	13.7	13.7	13.7	13.3	-5.13
Na	92.0	14.3	29.8	35.3	35.2	36.0	37.6	26.1
Ni	0.0719	0.142	0.128	0.11	0.113	0.115	0.102	-20.4
Pb	0.774	0.195	0.311	0.143	0.04	0.0703	0.0496	-84.1
Zn	5.43	546	438	410	424	359	285	-35.0
Ag	0.0088	0.0037	0.0047	0.0028	0.0026	0.0032	0.0034	-27.6

Tabla 5: Velocidades de eliminación de primer orden (d^{-1}) de metales disueltos.

	Sedimentación	Piedra Caliza	Oxidación	Totalidad
Al	2.75	6.09	-0.05	1.43
Ca	0.02	-1.22	-0.19	-0.24
Cd	-0.02	1.04	0.52	0.38
Co	-0.52	-1.05	-0.16	-0.34
Cu	0.70	0.47	-0.37	0.05
Fe	0.08	2.75	3.45	2.09
K	0.01	-0.22	-0.03	-0.04
Mg	-0.01	-0.16	-0.08	-0.06
Mn	0.01	0.02	0.02	0.01
Na	-0.16	-0.03	-0.03	-0.06
Ni	0.16	-0.09	0.09	0.07
Pb	1.01	-0.56	-0.06	0.15
Zn	0.04	0.33	0.11	0.10
Ag	0.03	-0.34	-0.08	-0.07

Otros Metales

El análisis adicional ejecutado en las muestras de agua para el estudio notó que metales menos comunes también fueron removidos de la solución; concentraciones disueltas de Cd, Cu, Ni y Pb se redujeron

significativamente a través del sistema (Tabla 3). La eliminación de estos metales/metaloides también fue favorecida por la reducción en la concentración de los metales totales a través del sistema (Tabla 4).

Tabla 6: Velocidades de eliminación de primer orden (d^{-1}) de Cl, NO₃ y SO₄.

	Sedimentación	Piedra Caliza	Oxidación	Totalidad
Cl	-0.27	-0.04	-0.01	-0.08
NO ₃	0.01	0.25	-0.21	-0.07
SO ₄	0.01	0.05	-0.03	-0.005

Tabla 7: Reducción de volumen total ajustado de los metales disueltos

	Sedimentación	Piedra Caliza	Oxidación	Totalidad
$g/m^3/d$				
Al	9.140	0.596	-0.001	2.028
Ca	2.490	-96.846	-50.019	-40.499
Cd	-0.009	0.181	0.085	0.071
Co	-0.021	-0.035	-0.017	-0.019
Cu	0.067	0.014	-0.028	0.005
Fe	3.126	27.646	4.687	8.364
K	0.203	-2.463	-0.716	-0.769
Mg	-0.149	-1.436	-1.578	-0.988
Mn	0.112	0.109	0.204	0.131
Na	-5.305	-0.458	-0.946	-1.595
Ni	0.020	-0.005	0.010	0.007
Pb	0.057	-0.010	-0.003	0.009
Zn	15.586	65.124	34.433	31.161
Ag	7.90E-05	-4.56E-04	-2.49E-04	-1.82E-04

Se calcularon las velocidades de eliminación de primer orden para las concentraciones disueltas de varios metales usando la fórmula de $k = \ln(C/C_0)/(t-t_0)$, donde las concentraciones son expresadas en mg/L y días es la unidad de tiempo (Tabla 5). En general, la eliminación de estos contaminantes ocurrió en las primeras dos unidades de proceso. Notablemente, Ni, Pb, y Cu fueron eliminados primariamente por la unidad de proceso de sedimentación (Tablas 3-5), principalmente por la sorción de sólidos en las aguas residuales y por el oxihidroxido proveniente de Fe y Al. Estas velocidades también son demostradas en la reducción del volumen total ajustado de los metales disueltos como es observado en la Tabla 7. Otros metales fueron removidos por la piedra caliza debido a que el pH es más alto en esta unidad lo cual disminuye su solubilidad. Las velocidades de eliminación de primer orden para las concentraciones de los aniones Cl, NO₃ y SO₄ también fueron calculadas tal y como son mostradas en la Tabla 6. Como se puede observar Cl y NO₃ tuvieron los mayores cambios en los pozos de sedimentación y de oxidación respectivamente en cambio SO₄ no mostro gran cambio en general.

Strosnider *et al.* (2011a), notaron la velocidad de eliminación de primer orden menores en general para Cd y Cu (0.569 y 0.173 1/d, respectivamente) y velocidades de eliminación de primer orden mayores para Ni y Pb (0.040 y 0.319 1/d, respectivamente), en un sistema de incubación de una etapa utilizando la misma piedra caliza. Las diferencias en las velocidades de primer orden de Strosnider *et al.* (2011a), podrían ser atribuidas a la variación de diseño del sistema, concentración del afluente, y la proporción de DAM:ARM. La concentración total de As disminuyó por debajo de los límites de detección en la unidad clarificadora. Una explicación probable para la disminución es la sorción para oxihidroxidos de Fe, tal como ha sido descrito en otros estudios de co-tratamientos y estudios que envuelven agua potable (e.g., Strosnider *et al.*, 2011a; Dzombak & Morel 1990).

CONCLUSIONES

La eliminación, generación de alcalinidad, nitrificación de metales sustanciales e importantes (Al, Fe, Mn, Zn), y eliminación de fosfato fue realizada en un sistema sustentable que no requería entradas de energía o materiales refinados. Los resultados fueron similares a anteriores experimentos de co-tratamiento pasivos de DAM sintético y ARM no tratadas. Estos resultados indican la viabilidad de co-tratamiento en lote de etapas múltiples de DAM no sintético de alta concentración y ARM no tratadas en temperaturas ambientales bajas. El estudio anterior fue limitado por los escasos recursos de laboratorio disponibles en Potosí, Bolivia. Un próximo paso será el de ensayar el flujo a través de prototipos de escala piloto rastreando un conjunto más amplio de constituyentes (ej. demanda de oxígeno bioquímica, demanda química de oxígeno, amonio, nitrógeno total, carbono orgánico total, carbono orgánico disuelto, e indicador de bacteria fecal) y caracterizando los sólidos formados durante el tratamiento. También, un número más amplio de réplicas podría permitir el descubrimiento de nuevas diferencias significativas. Siguiendo los resultados de este estudio, se debe tener especial atención, en la determinación de la proporción de ARM a DAM, ya que puede desarrollarse un estado anóxico en el proceso unitario de piedra caliza y promover la reducción del sulfato bacterial.

AGRADECIMIENTOS

Al Centro de Investigación Minero Ambiental (CIMA), Hugo Arando y líder del proyecto Kenji Fujushima. A Franz Mamani, Mirko Kirigin, y Primo Choque por el importante apoyo logístico, de materiales y contactos. A Beatriz Santamaria, Jonathan Clifton, y Julie LaBar por su apoyo fundamental de laboratorio.

REFERENCIAS

1. Anderson, J.A. (1981). Primary Sedimentation of Sewage. *Water Pollution Control*, 80, 413-420.
2. APHA-American Public Health Association (1998). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Ed.
3. Bamforth, S.M., Manning, D.A.C., Singleton, I., Younger, P.L. & Johnson, K.L. (2006). Manganese Removal From Mine Waters – Investigating the Occurrence And Importance of Manganese Carbonates. *Applied Geochemistry*, 21, 1274-1287.
4. Carroll, S.A., O'Day, P.A. & Piechowski, M. (1998). Rock-Water Interactions Controlling Zinc, Cadmium, and Lead Concentrations in Surface Waters and Sediments, U.S. Tri-State Mining District. 2. *Geochemical interpretation, Environmental Science and Technology*, 32, 956-965.
5. Cravotta, C.A. (2003). Size and Performance of Anoxic Limestone Drains to Neutralize Acidic Mine Drainage. *Journal of Environmental Quality*, 32, 1277-1289.

6. Dempsey, B.A., Roscoe, H.C., Ames, R., Hedin, R. & Jeon, B-H. (2001). Ferrous Oxidation Chemistry in Passive Abiotic Systems for the Treatment of Mine Drainage. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 1, 81-88
7. Dey, S., Goswami, S. & Ghosh, U.C. (2004). Hydrous Ferric Oxide (HFO) – A Scavenger for Fluoride From Contaminated Water. *Water Air Soil Pollution*, 158, 311-323.
8. Dzombak, D.A. & Morel, F.M.M. (1990). Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide. Wiley-Interscience, New York.
9. Eby, G.N. (2004). Principles of Environmental Geochemistry, Thomson Brooks/Cole, Pacific Grove, CA.
10. Fletcher, P. & Beckett, P.H.T. (1987). The Chemistry Of Heavy Metals In Digested Sewage Sludge-II. Heavy Metal Complexation with Soluble Organic Matter. *Water Research*, 21, 1163- 1172.
11. Frigon, D., Guthrie, R.M., Bachman, G.T., Royer, J., Bailey, B. & Raskin, L. (2006). Long-Term Analysis of a Full-Scale Activated Sludge Wastewater Treatment System Exhibiting Seasonal Biological Foaming. *Water Research*, 40, 990-1008.
12. Gernaey, K., Vanrolleghem, P.A. & Lessard, P. (2001). Modeling of a Reactive Primary Clarifier. *Water Science Technology*, 43, 73-81.
13. Hach (2006). Digital Titrator Model 16900 Manual.
14. Hu, Z., Chandran, K., Grasso, D. & Smets, B.F. (2004). Comparison of Nitrification Inhibition by Metals in Batch and Continuous Flow Reactors. *Water Research*, 38, 3949-3959.
15. Hughes, T.A. & Gray, N.F. (2012). Acute and Chronic Toxicity of Acid Mine Drainage to the Activated Sludge Process. *Mine Water and the Environment*, 31 (1), 40-52.
16. Johnson, K.L. & Younger, P.L. (2006). The Co-Treatment of Sewage and Mine Waters in Aerobic Wetlands. *Engineering Geology*, 85, 53-61.
17. Kirby, C.S. & Cravotta, C.A. (2005). Net Alkalinity And Net Acidity 2: Practical Considerations. *Applied Geochemistry*, 20, 1941-1964.
18. McCullough, C.D., Lund, M.A. & May, J.M. (2008). Field-Scale Demonstration of The Potential for Sewage to Remediate Acidic Mine Waters. *Mine Water and the Environment*, 27, 31-39.
19. McCullough, C.D. & Lund, M.A. (2011). Bioremediation of Acidic and Metalliferous Drainage (AMD) through Organic Carbon Amendment by Municipal Sewage and Green Waste. *Journal of Environmental Management*, 92, 2416-2426.
20. Merkel, B.J. & Planer-Friedrich, B. (2008). Groundwater Geochemistry: A Practical Guide to Modeling of Natural and Contaminated Aquatic Systems, (Ed.) D.K. Nordstrom, Springer, Berlin, pp. 67-110.
21. Metcalf & Eddy (1991). Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse. Third ed. McGraw-Hill, New York.
22. Miller, J.C. & Miller, J.N. (1986). Statistics for Analytical Chemistry, Ellis Horwood Ltd, UK.

23. Mittal, S.K. & Ratra, R.K. (2000). Toxic Effect of Metal Ions on Biochemical Oxygen Demand. *Water Research*, 34, 147-152.
24. Nairn, R.W., LaBar, J.A., Strevett, K.A., Strosnider, W.H., Morris, D., Neely, C.A., *et al.* (2010). A Large, Multi-Cell, Ecologically Engineered Passive Treatment System for Ferruginous Lead-Zinc Mine Waters, Proceedings of the International Mine Water Association Annual Meeting, Sydney, Nova Scotia, Canada, 21-24.
25. Neculita, C., Zagury, G.J. & Bussiére, B. (2007). Passive Treatment of Acid Mine Drainage in Bioreactors Using Sulfate-Reducing Bacteria: Critical Review and Research Needs, *Journal of Environmental Quality*, 36, 1-16.
26. Nuttall, C.A. & Younger, P.L. (2000). Zinc Removal From Hard, Circum-Nuetral Mine Waters Using a Novel Closed-Bed Limestone Reactor. *Water Research*, 34, 1262-1268.
27. Omoike, A.I. & Vanloon, G.W. (1999). Removal of Phosphorus and Organic Matter Removal by Alum During Wastewater Treatment. *Water Research*, 33, 3617-3627.
28. 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.
29. Piñón-Miramontes, M., Bautista-Margulis, R.G. & Pérez-Hernández, A. (2003). Removal of Arsenic and Flouride from Drinking Water with Cake Alum and a Polymeric Anionic Flocculent. *Flouride*, 36, 122-128.
30. Raju, D.V., Janardhana Raju, N. & Kotaiah. B. (1993). Complexation of Fluoride Ions With Alum-Flocs at Various pH Values During Coagulation and Flocculation. *Journal of the Geological Society of India*, 42, 51-54.
31. Rao, S.R., Gehr, R., Riendeau, M., Lu, D. & Finch, J.A. (1992). Acid Mine Drainage as a Coagulant. *Minerals Engineering*, 5, 1011-1020.
32. Roetman, E.T. (1932). The Sterilization of Sewage by Acid Mine Water, M.S. thesis, West Virginia Univ., Morgantown.
33. Rose, P.D., Bosshoff, G.A., van Hille, R.P., Wallace, L.C.M., Dunn, K.M. & Duncan, J.R. (1998). An Integrated Algal Sulphate Reducing High Rate Ponding Process for the Treatment of Acid Mine Drainage Wastewaters. *Biodegradation*, 9, 247-257.
34. Ruihua, L., Lin, Z., Tao, T. & Bo, L. (2011). Phosphorus Removal Performance of Acid Mine Drainage from Wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 190, 669-676.
35. Sahinkaya, E. (2009). Microbial Sulfate Reduction at Low (8°C) Temperature Using Waste Sludge as a Carbon and Seed Source. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 63, 245-251.
36. Strosnider, W.H. & Nairn, R.W. (2010). Effective Passive Treatment of High-Strength Acid Mine Drainage and Raw Municipal Wastewater in Potosí, Bolivia Using Simple Mutual Incubations and Limestone. *Journal of Geochemical Exploration*, 105, 34-42.
37. Strosnider, W.H., Winfrey, B.K. & Nairn, R.W. (2011a). Novel Passive Co-Treatment of Acid Mine Drainage and Municipal Wastewater. *Journal of Environmental Quality*, 40, 206-213.
38. Strosnider, W.H., Winfrey, B.K. & Nairn, R.W. (2011b). Alkalinity Generation in a Novel Multi-Stage High-Strength Acid Mine Drainage and Municipal Wastewater Passive Co-Treatment System. *Mine Water and the Environment*, 30, 47-53.

39. Strosnider, W.H., Winfrey, B.K. & Nairn, R.W. (2011c). Biochemical Oxygen Demand and Nutrient Processing in a Novel Multi-Stage Raw Municipal Wastewater and Acid Mine Drainage Passive Co-Treatment System. *Water Research*, 45, 1079-1086.
40. Strosnider, W.H.J., Llanos López, F.S. & Nairn, R.W. (2011d). Acid Mine Drainage at Cerro Rico de Potosí I: Unabated High-Strength Discharges Reflect a Five Century Legacy of Mining. *Environmental Earth Sciences*, 64, 899-910.
41. Strosnider, W.H.J., Llanos López, F.S. & Nairn, R.W. (2011e). Acid Mine Drainage at Cerro Rico de Potosí II: Severe Degradation of the Upper Rio Pilcomayo Watershed. *Environmental Earth Sciences*, 64, 911-923.
42. Tonkin, J.W., Balistrieri, L.W. & Murray, J.W. (2002). Modeling Metal Removal Onto Natural Particles Formed During Mixing of Acid Rock Drainage with Ambient Surface Water. *Environmental Science and Technology*, 36, 484-492.
43. Van Hille, R.P., Boshoff, G.A., Rose, P.D. & Duncan, J.R. (1999). A Continuous Process for the Biological Treatment of Heavy Metal Contaminated Acid Mine Water. *Resources, Conservation and Recycling*, 27, 157-167.
44. Watzlaf, G.R., Schroeder, K.T., Kleinmann, R.L., Kairies, C.L. & Nairn, R.W. (2004). The Passive Treatment of Coal Mine Drainage. United States Department of Energy National Energy Technology Laboratory Internal Publication.
45. Winfrey, B.K., Strosnider, W.H., Nairn, R.W. & Strevett, K.A. (2010). Highly Effective Reduction of Fecal Indicator Bacteria Counts in an Ecologically Engineered Municipal Wastewater and Acid Mine Drainage Passive Co-Treatment System. *Ecological Engineering*, 36, 1620-1626.
46. Younger, P., Banwart, S.A. & Hedin, R.S. (2002). *Mine Water: Hydrology, Pollution, Remediation*, Kluwer Academic Publishers, Boston.

