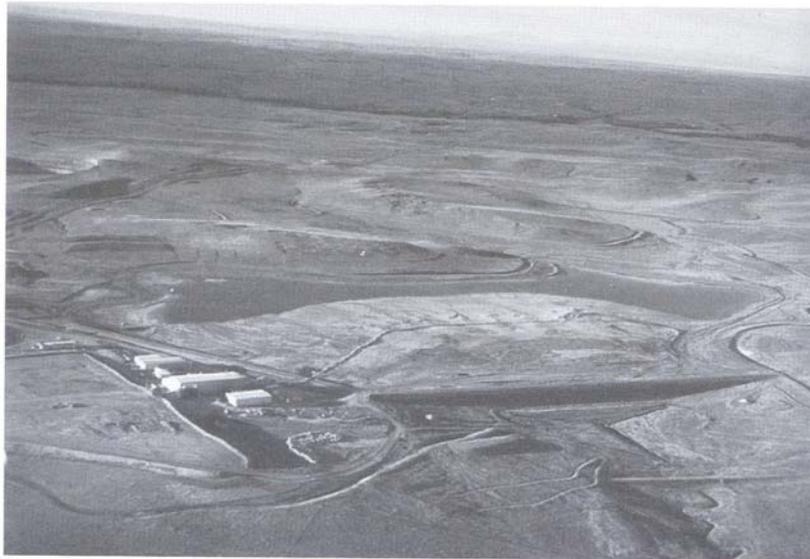


A Uranium Mill Tailings Impoundment

The Site

The Bear Creek Uranium site is located in the southern part of the Powder River basin in Wyoming, and presents an example of uranium mill tailings and acid mine drainage (AMD) problems typically associated with mine tailings. A uranium mill operated from the 1970s to the mid-1980s. Sandstone uranium rollfront ores were processed at the mill using sulfuric acid and sodium chlorate to dissolve and oxidize uranium. Spent acids and tailings were piped in a slurry to unlined tailings ponds (Figure 6.1). The tailings fluid has a pH between 1.5 and 3.5, and a total dissolved solid (TDS) concentration close to 20 000 mg L⁻¹. A number of toxic metals and radionuclides are present in the tailings fluid at hazardous concentrations: arsenic (As), beryllium (Be), cadmium (Cd), chromium (Cr), lead (Pb), molybdenum (Mo), nickel (Ni), selenium (Se), radium (²²⁶Ra, ²²⁸Ra), thorium (²³⁰Th), and uranium (²³⁸U, ²³⁴U). Seepage from the disposal ponds into the underlying shallow sandstone and alluvium aquifer has formed an acid plume in groundwater.

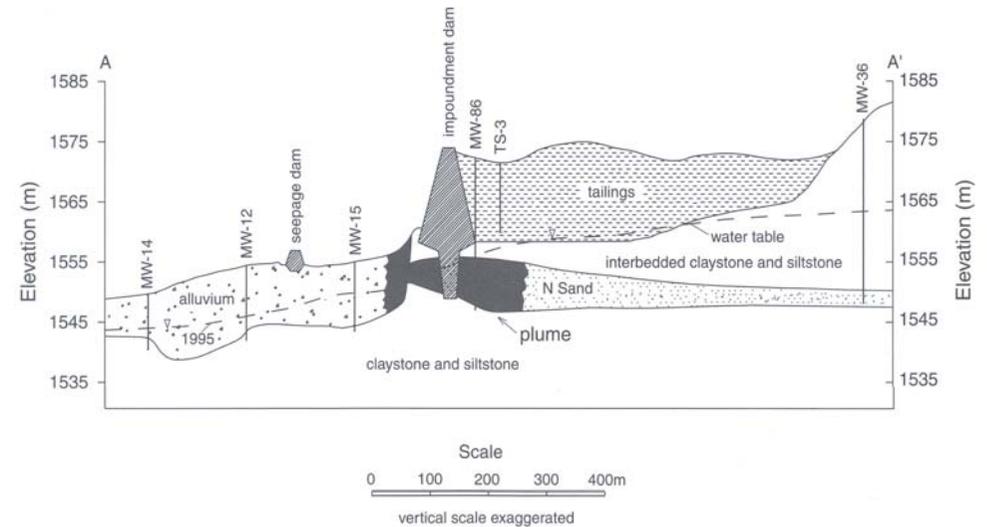
Analisi degli effetti sull'acqua di falda della dispersione dei fluidi di un'area di raccolta reflui di una miniera di Uranio



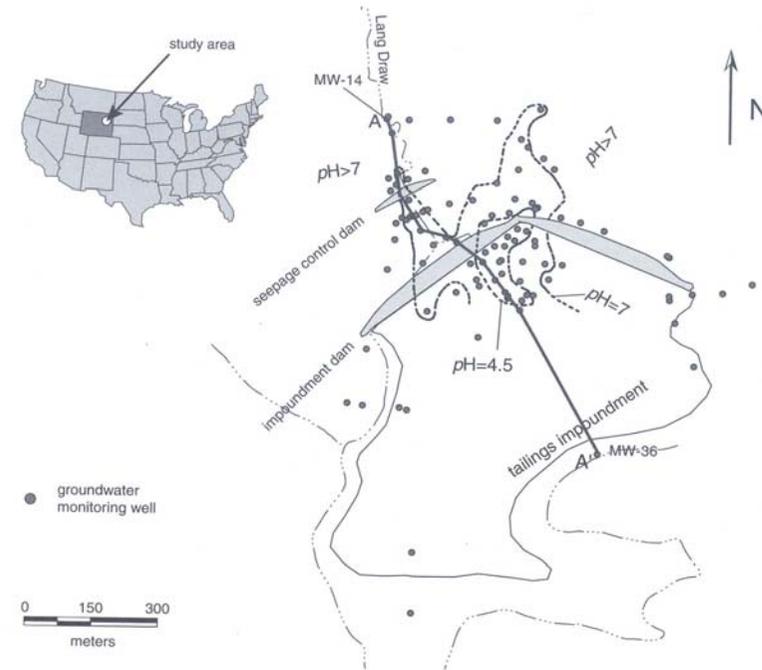
Overview of the Bear Creek Uranium tailings site, looking toward the south. The white buildings on the left, now demolished, indicate where the uranium mill operated from the 1970s to the mid-1980s. Spent acids and tailings slurries were piped to tailings ponds behind the tailings dams. This site has now been reclaimed.

Sono stati sviluppati sistemi di monitoraggio dell'acqua di pozzi per controllare in varie posizioni la migrazione del *plume* verso le acque di falda. L'acquifero contiene calcite.

L'acquifero è in grado di ritardare la migrazione di elementi pericolosi neutralizzando l'acidità delle acque del *plume*?



· Cross-section A-A' from Figure 6.2. Water level was recorded on January 5, 1995.



Plan view of the Bear Creek mine site and tailings impoundment.

Uranium Mill Tailings

Uranium ore was mined in the USA in significant quantities by private companies to produce nuclear weaponry. After the 1950s, uranium was also needed as fuel for nuclear power plants to produce electricity. Ores are first crushed into centimeter to millimeter size. The ground ore is then disposed to the leach tanks to be dissolved and oxidized, respectively, by sulfuric acid (H_2SO_4) and sodium chlorate (NaClO_4). The dissolved uranium is extracted from the solutions.

The barren sand and slimes left after the leaching processes are called tailings. They contain about 85% of the radioactivity present in the unprocessed uranium ore. The tailings, spent acid, and process water are often pumped to a tailings impoundment. The tailings fluids or leachate from the tailings piles contain concentrations of radioactive and toxic materials that might pose a public health hazard.

The US Environmental Protection Agency (US EPA) developed standards to protect the public and the environment from potential radioactive and non-radioactive hazards at abandoned uranium ore processing sites (40 CFR 192). It is estimated that there are about 160 million cubic meters of mill tailings stored in temporary repositories in the USA (Miller *et al.*, 1988), and the cost for reclamation and remediation is estimated to be billions of dollars. In Canada, where a large percentage of the world's uranium was produced, it will cost about \$3 billion to remediate groundwater contamination (Feasby *et al.*, 1991). Argentina, Australia, Germany, the Republic of South Africa, and Russia also have serious uranium mill tailings problems.

Natural Attenuation

The reclamation and remediation of many contaminated sites, and uranium mill tailings sites in particular, have relied on “natural attenuation” processes. A number of physical, chemical, and biological processes can reduce the concentrations of contaminants.

- ➔ • *Physical.* Dispersion, diffusion, and mixing with another water body will dilute the contaminant concentrations.
- ➔ • *Chemical.* Precipitation, co-precipitation, ion-exchange, and surface adsorption can transfer contaminants from groundwater to the immobile solid phases and reduce the contaminant concentrations.
- ➔ • *Biological.* Microbial mediated processes can transform organic contaminants into benign compounds or oxidize or reduce the toxic metals into a less toxic and mobile form.

A number of uranium mill tailings sites rely on “natural flushing”, allowing natural groundwater movement and geochemical process to decrease contaminant concentrations. This was relied on at many of the US Department of Energy’s UMTRA sites (<http://www.doegjpo.com/gwwp/>, October 25, 2000). This is also the strategy used at the Bear Creek site.

A scientific basis must be provided before natural attenuation can be accepted as an effective remediation alternative, because the public and communities often suspect this to be just a “do nothing” or “walk away” strategy by the polluters (National Research Council, 2000). The specific natural attenuation processes must be identified and quantified, and their long term sustainability must be evaluated (National Research Council, 2000). The geochemical modeling work, described in this section, provides the conceptual framework, which can help document and interpret the “footprints” (National Research Council, 2000) of the natural attenuation processes that are actually occurring in the aquifer.

Risorse mondiali di uranio per grado di certezza e classi di costo (dati 2009 in migliaia di tonnellate di uranio)

Costo di produzione		Risorse identificate (= riserve)		Risorse non scoperte	
\$/kg U	\$/lb U ₃ O ₈	Rar	Ir	Pr	Sr
≤40	≤15	570	226	0	
40-80	15-30	1.946	1.000	1.701	7.495
80-130	30-50	1.009	653	1.114	
130-260	50-100	479	423	90	
≤260	≤100	4.004	2.302	2.905	7.495

Fonte: Oecd-Nea, Uranium 2009: Resources, Production and Demand.

Rar = reasonably assured resources;

Ir = inferred resources;

Pr = prognostivated resources;

Sr = speculative resources;

categorie in base alle
conoscenze geologiche

Distribuzione delle Rar e della produzione di uranio al 1.1.2009

	Rar < 80		Rar < 130		Rar < 260		Produzione	
	\$/kg U		\$/kg U		\$/kg U		2009	
	t	%	t	%	t	%	t	%
Australia	1.163.000	46	1.176.000	33	1.179.000	29	7.982	16
Stati Uniti	39.000	2	207.400	6	472.100	12	1.453	3
Kazakistan	233.900	9	336.200	10	414.200	10	14.020	28
Canada	336.800	13	361.100	10	387.400	10	10.193	20
Niger	42.500	2	242.000	7	244.600	6	3.243	6
Sudafrica	142.000	6	195.200	6	195.200	5	563	1
Russia	100.400	4	181.400	5	181.400	5	3.564	7
Brasile	157.700	6	157.700	4	157.700	4	330	1
Namibia	2.000	0	142.000	4	157.000	4	4.626	9
Ucraina	38.700	2	76.000	2	142.400	4	840	2
Cina	100.900	4	100.900	3	115.900	3	750	1
Uzbekistan	55.200	2	76.000	2	76.000	2	2.429	5
<i>Totale 12 paesi</i>	<i>2.412.100</i>	<i>96</i>	<i>3.251.900</i>	<i>92</i>	<i>3.722.900</i>	<i>93</i>	<i>49.973</i>	<i>98</i>
Mondo	2.516.100	100	3.524.900	100	4.004.500	100	50.772	100

Fonti: Oecd-Nea, Uranium 2009: Resources, Production and Demand e Wna.

Rar = reasonably assured resources;

La distribuzione geografica delle riserve e della produzione

Per quanto riguarda le riserve più certe (Rar) ai vertici della graduatoria vi sono Australia, Stati Uniti, Kazakistan e Canada, con circa il 60% delle Rar totali. Ben tre dei quattro paesi più ricchi di riserve di uranio finora scoperte sono paesi occidentali.

Anche guardando ai primi dodici paesi in graduatoria si conferma il fatto che l'uranio si trova in paesi (a parte Kazakistan e Russia) che non sono tipici esportatori di petrolio e gas.

La situazione della produzione è diversa da quella delle riserve. I primi quattro produttori coprono quasi i tre quarti della produzione mondiale ma tra essi non compaiono gli Stati Uniti mentre vi è la Namibia. Le ragioni delle differenze sono molteplici ma la principale riguarda i costi di estrazione che dipendono tra l'altro dalle tecniche utilizzabili.

Il Kasakistan ha decuplicato la sua produzione in dieci anni ed è oggi il primo produttore mondiale grazie all'impiego massiccio della tecnica detta *in situ leaching*, che permette di estrarre l'uranio senza prelevare la roccia madre.

Analyte (mg L ⁻¹)	Wells					
	MW-14	MW-12	MW-15	MW-86	TS-3	MW-36
Al	< 0.5	1.15	1.33	230	1020	0.01
Ca	440	550	650	420	310	158
Fe	0.02	0.69	2.18	926	1950	0.01
Mg	59	150	250	700	1000	21
Mn	0.49	0.07	0.35	35.9	66.3	0.11
K	2	14	18	42	60	17
SiO ₂	9.7	8.4	9.7	10	40.5	5.6
Na	34	265	212	278	89	61
Alkalinity as calcite	331	878	1450	<5	<5	153
SO ₄ ²⁻	1053	1500	1650	8100	16500	425
Cl	90	275	375	400	550	25
F	0.3	0.3	0.3	<0.1	<0.1	0.2
PO ₄ ³⁻	< 0.01	0.01	<0.01	0.01	0.01	<0.01
Temp. (°C)	13	12	13	12	16	15
pH	7.7	6.7	6.5	4.5	3.8	7.4

Chemical analyses of samples from monitoring wells. The analytical data show a large excess of anions in the charge balance.

Geochemical modeling

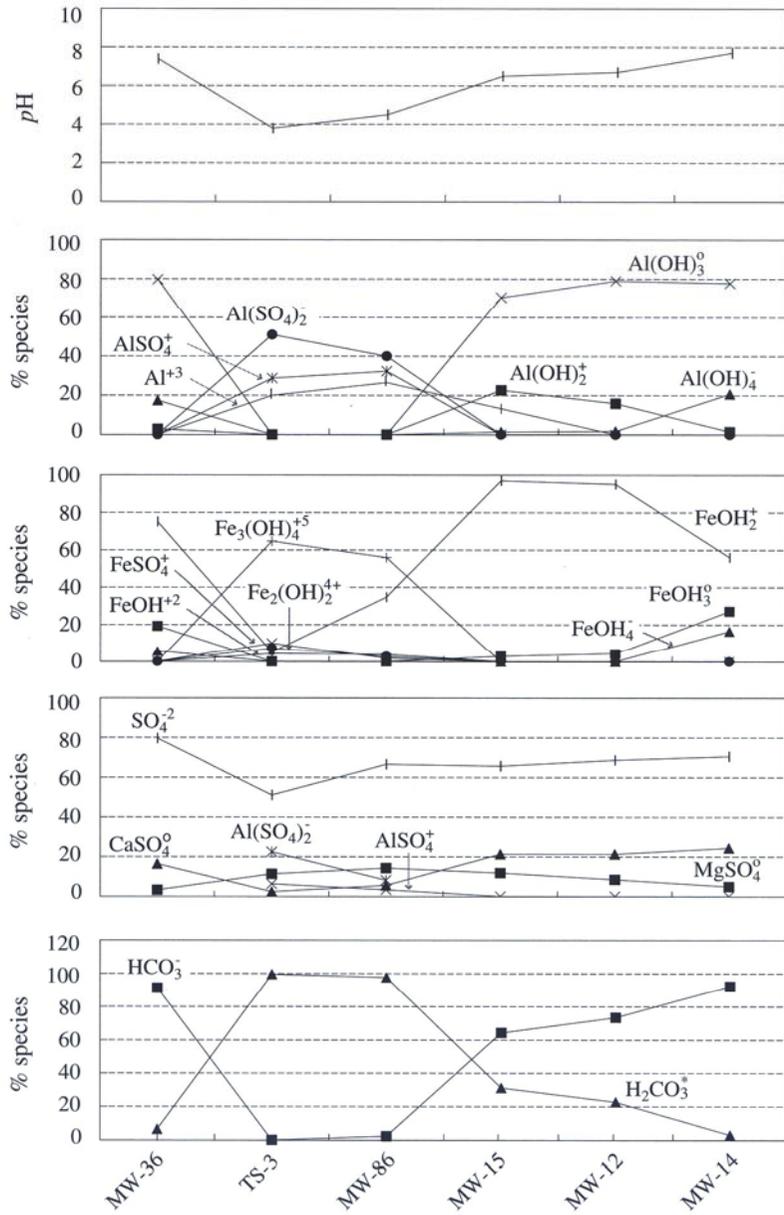
- Calcolo delle attività di tutte le specie dissolte in ogni campione;
- Calcolo degli indici di saturazione (SI) dei minerali importanti e grafico di tale quantità in relazione al *flow path* verso NE;
- Analisi delle variazioni in funzione del pH delle soluzioni e verifica di ipotesi di *sistemi tampone*.
- Diagrammi attività-attività per analizzare le relazioni tra acque e minerali.

Component	Species	MW-36	TS-3	MW-86	MW-15	MW-12	MW-14
Mn+2	Mn+2	82.1	52.7	58.6	71.3	72.8	75.7
	MnSO4 AQ	16.1	46.4	40.6	18.8	20.6	21.2
Al+3	MnHCO3 +	1.7	0	0	8.7	5.7	2.6
	Al+3	0	20	26.6	0	0	0
	Al(OH)2 +	2.9	0	0	22.8	15.9	1.5
	Al(OH)4 -	17.4	0	0	1.3	1.7	20.8
	Al(OH)3 AQ	79.7	0	0	70.4	79	77.7
	AlSO4 +	0	28.8	32.4	0	0	0
	Al(SO4)2 -	0	51.1	40.1	0	0	0
AlF +2	0	0	0	3.1	1.6	0	
Ca+2	Ca+2	80.6	49.4	55	72.8	72.8	74
	CaSO4 AQ	18.4	50.6	45	22.6	24.3	24.4
	CaHCO3 +	0	0	0	4.5	2.9	1.3
Fe+3	FeOH2 +	75.1	5.4	34.8	97	95.2	56.1
	FeOH3 AQ	19.3	0	0	2.8	4.4	27.3
	FeOH4 -	5.6	0	0	0	0	16.6
	FeSO4 +	0	10.1	1.7	0	0	0
	Fe(SO4)2 -	0	7.1	0	0	0	0
	Fe2(OH)2+4	0	7.4	2.7	0	0	0
	Fe3(OH)4+5	0	64.7	56	0	0	0
	FeOH +2	0	4.2	3.8	0	0	0
	Na+1	Na+1	99	90.1	0	0	97.6
NaSO4 -	0	9.9	0	0	2	1.7	
SO4-2	SO4-2	79.6	51.1	66.6	65.7	68.6	70.5
	MgSO4 AQ	3.2	11.3	14.3	11.9	8.5	4.9
	CaSO4 AQ	16.4	2.3	5.6	21.3	21.3	24.4
	AlSO4 +	0	6.3	3.3	0	0	0
	Al(SO4)2 -	0	22.5	8.1	0	0	0
	FeSO4 +	0	2.1	0	0	0	0
	Fe(SO4)2 -	0	2.9	0	0	0	0
	NaSO4 -	0	1	0	1.5	0	0
K+1	K+1	98.8	87.8	0	0	97.6	97.9
	KSO4 -	1.2	12.2	0	0	2.4	2.1
Mg+2	Mg+2	82.2	52.7	0	0	73.8	75.8
	MgHCO3 +	1.2	0	0	0	4.6	2
	MgSO4 AQ	16.5	47.3	0	0	21.6	21.9
Cl-1	Cl-1	100	99.9	100	100	100	100
H4SiO4	H4SiO4	99.8	100			100	99.6
F-1	F-1	96.7	0	0	0	77.5	93.6
	MgF +	2	0	0	0	6.8	4
	CaF +	1.3	0	0	0	2.1	2.5
	AlF +2	0	99.4	0	0	4.2	0
	AlF2 +	0	0	0	0	5	0
	AlF3 AQ	0	0	0	0	4.2	0
	PO4-3	H2PO4 -	21.1	9.3	0	0	42.5
MgHPO4 AQ	7	1.5	0	0	10.7	10.5	
CaHPO4 AQ	23	0	0	0	17.2	33.9	
CaH2PO4 +	0	0	0	0	3.5	0	
CaPO4 -	1.3	0	0	0	0	3.8	
HPO4 -2	46.1	0	0	0	23.6	41.4	
FeH2PO4 +2	0	88.9	0	0	0	0	
MgH2PO4 +	0	0	0	0	2	0	
MgPO4 -	0	0	0	0	0	1.2	
Ba+2	Ba+2	100	100	100	100	100	100
CO3-2	CaHCO3 +	1.3	0	0	2.1	2.1	2.6
	HCO3 -	91.4	0	2.3	64.3	73.4	92.4
	H2CO3 AQ	6.5	99.5	97.6	31.3	22.7	3
	MgHCO3 +	0	0	0	2.1	1.5	0

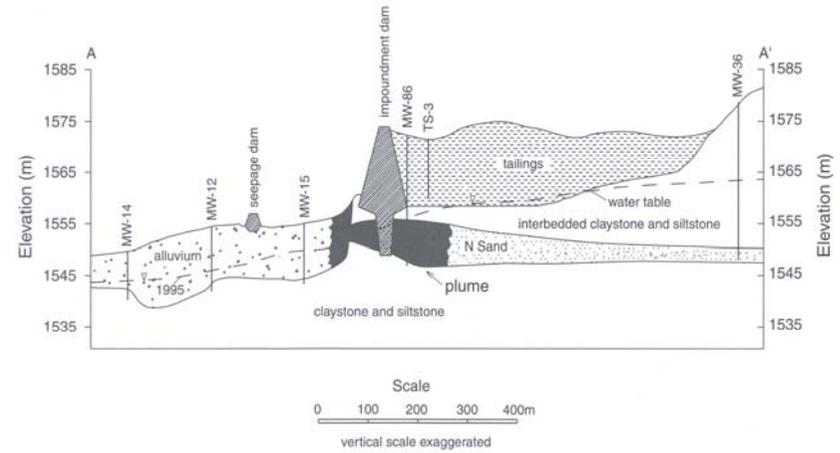
NAME	MW-36	TS-3	MW-86	MW-15	MW-12	MW-14
CA-NONTRONIT	24.75	26.057	26.94	27.875	27.09	28
MG-NONTRONIT	24.341	25.882	26.718	27.543	26.733	27.592
K-NONTRONITE	18.735	20.224	21.028	21.787	20.976	21.617
NA-NONTRONIT	17.949	19.527	20.332	21.172	20.429	21.054
MUSCOVITE	5.195	0.98	4.081	11.548	11.249	10.633
KAOLINITE	3.856	3.154	4.888	8.729	8.476	7.939
PYROPHYLLITE	3.611	5.055	5.896	9.576	9.288	8.772
DIASPORE	1.973	0.524	1.949	3.921	3.84	3.533
HALLOYSITE	0.474	-0.215	1.471	5.324	5.059	4.535
BOEHMITE	0.179	-1.261	0.127	2.108	2.018	1.721
GIBBSITE (C)	0.123	-1.334	0.112	2.079	2.004	1.692
LOW ALBITE	-1.499	-2.529	-2.352	1.434	1.484	1.456
ANALCIME	-1.531	-3.668	-2.914	0.92	1.02	0.949
ALOH3(A)	-1.595	-3.041	-1.64	0.339	0.252	-0.048
LAUMONTITE	-1.657	-7.56	-5.627	2.63	2.563	4.157
ANALBITE	-2.479	-3.503	-3.353	0.44	0.483	0.462
Al2O3	-4.034	-7.06	-3.689	0.122	0.093	-0.653
KALSILITE	-4.358	-7.862	-6.544	-2.905	-2.964	-3.03
ANORTHITE	-4.675	-12.751	-9.771	-1.397	-1.39	0.143
NEPHELINE	-5.061	-8.286	-7.01	-3.116	-2.979	-3.08
WAIRAKITE	-6.39	-12.255	-10.459	-2.169	-2.271	-0.643
SPINEL	-8.231	-17.091	-13.33	-5.501	-5.559	-4.395
CRYOLITE	-19.168	-34.164	-32.062	-14.299	-12.872	-18.311
GEHLENITE	-20.916	-37.464	-32.709	-19.742	-19.436	-15.863
JAROSITE K	4.443	16.237	16.952	9.123	7.446	4.293
JAROSITE NA	1.504	13.579	14.246	6.673	5.19	2.004
BARITE	0.787	1.466	1.428	0.967	1.018	0.989
GYPSSUM	-0.553	0.217	0.296	0.164	0.127	0.024
ANHYDRITE	-0.867	-0.081	-0.047	-0.169	-0.218	-0.31
ALUNITE	-1.123	7.633	10.206	8.46	7.736	2.625
AL4(OH)10SO4	-2.291	-0.105	5.093	8.147	7.694	4.126
EPSOMITE	-3.848	-1.691	-1.869	-2.664	-2.84	-3.251
ALOHSO4	-4.779	1.956	2.092	-0.574	-0.983	-3.433
MIRABILITE	-6.361	-4.021	-4.207	-4.957	-4.691	-6.564
THENARDITE	-7.792	-5.378	-5.783	-6.488	-6.274	-8.098
MNSO4	-11.757	-8.647	-8.922	-11.25	-11.948	-11.056
ALUM K	-16.162	-4.41	-5.163	-10.722	-11.407	-15.779
FE2(SO4)3	-43.244	-19.405	-22.302	-36.166	-38.108	-43.686
HEMATITE	17.507	16.527	18.581	18.356	17.672	18.251
MAGHEMITE	7.898	6.836	9.217	8.91	8.308	8.805
MAG-FERRITE	7.246	0.292	3.3	6.951	6.381	8.727
FeOH)2.7CL.3	6.999	7.924	8.867	8.114	7.715	7.523
GOETHITE	6.273	5.78	6.817	6.703	6.363	6.65
LEPIDOCROCIT	5.771	5.239	6.43	6.277	5.976	6.224
JAROSITE K	4.443	16.237	16.952	9.123	7.446	4.293
FERRIHYDRITE	2.251	1.716	2.909	2.756	2.455	2.704
JAROSITE H	-2.841	12.198	12.09	2.637	0.798	-2.463
CALCITE	-0.026	-7.644	-6.04	0.374	0.309	0.889
ARAGONITE	-0.2	-7.813	-6.226	0.193	0.123	0.708
DOLOMITE	-0.761	-14.578	-11.719	0.466	0.176	1.048
MAGNESITE	-1.228	-7.429	-6.166	-0.398	-0.621	-0.332
RHODOCHROSIT	-1.379	-6.702	-5.289	-1.11	-1.794	-0.26
NESQUEHONITE	-3.627	-9.836	-8.565	-2.796	-3.018	-2.729
WITHERITE	-3.796	-11.499	-10.055	-3.956	-3.944	-3.279
HUNTITE	-6.438	-32.643	-27.312	-3.577	-4.328	-2.864
ARTINITE	-8.009	-20.228	-17.866	-8.255	-8.328	-6.306
NATRON	-9.288	-15.338	-14.013	-8.211	-7.975	-9.161
THERMONATR	-11.195	-17.174	-16.057	-10.212	-10.027	-11.165
HYDRMAGNESIT	-17.542	-48.352	-42.253	-15.323	-16.079	-13.175

Calculated Saturation Indices for selected minerals.

. Species distributions (%) in monitoring wells.



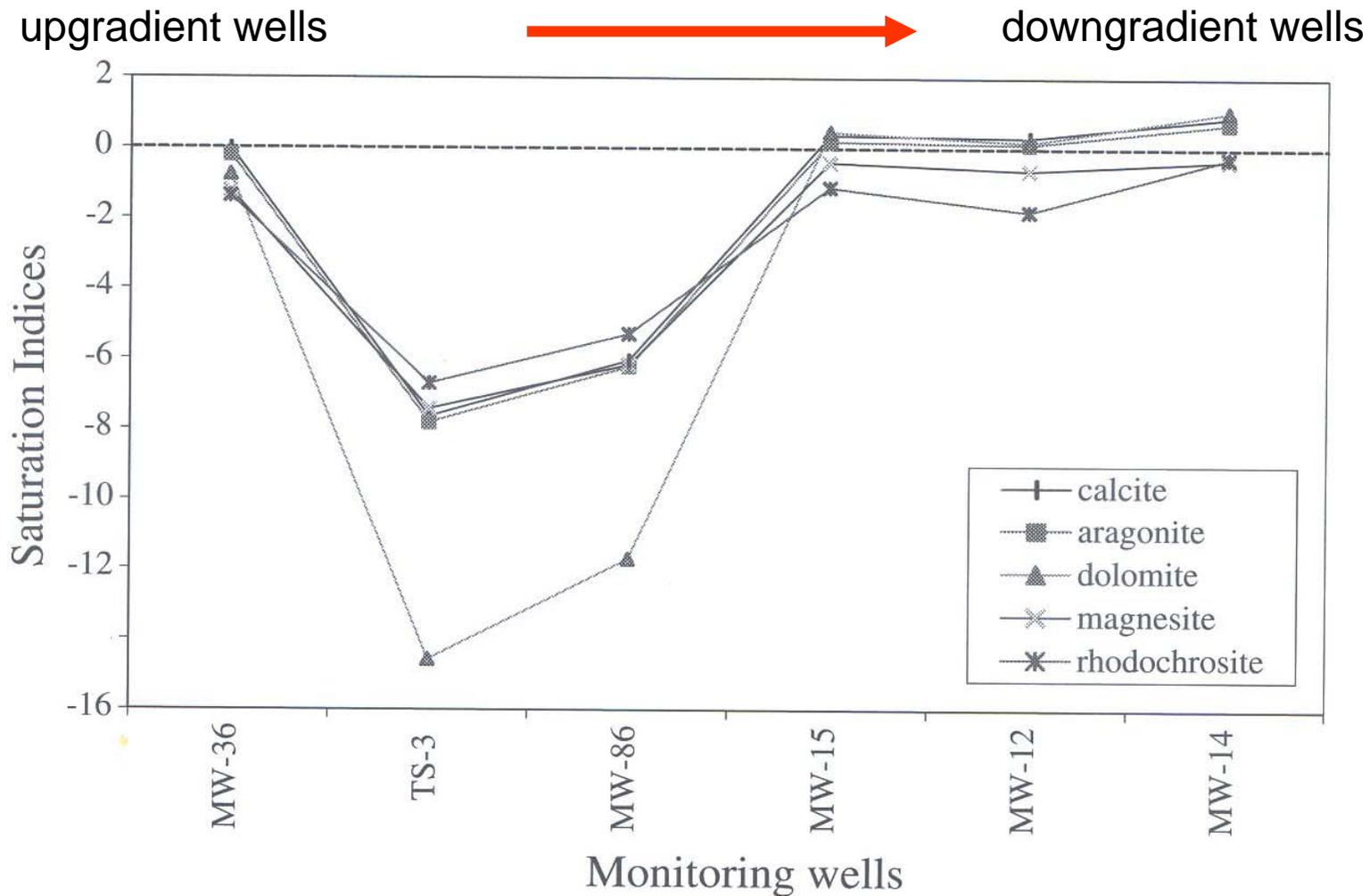
Changes of species distribution in groundwater samples from cross-section A-A' from Figure 6.3.



Cross-section A-A' from Figure 6.2. Water level was recorded on January 5, 1995.

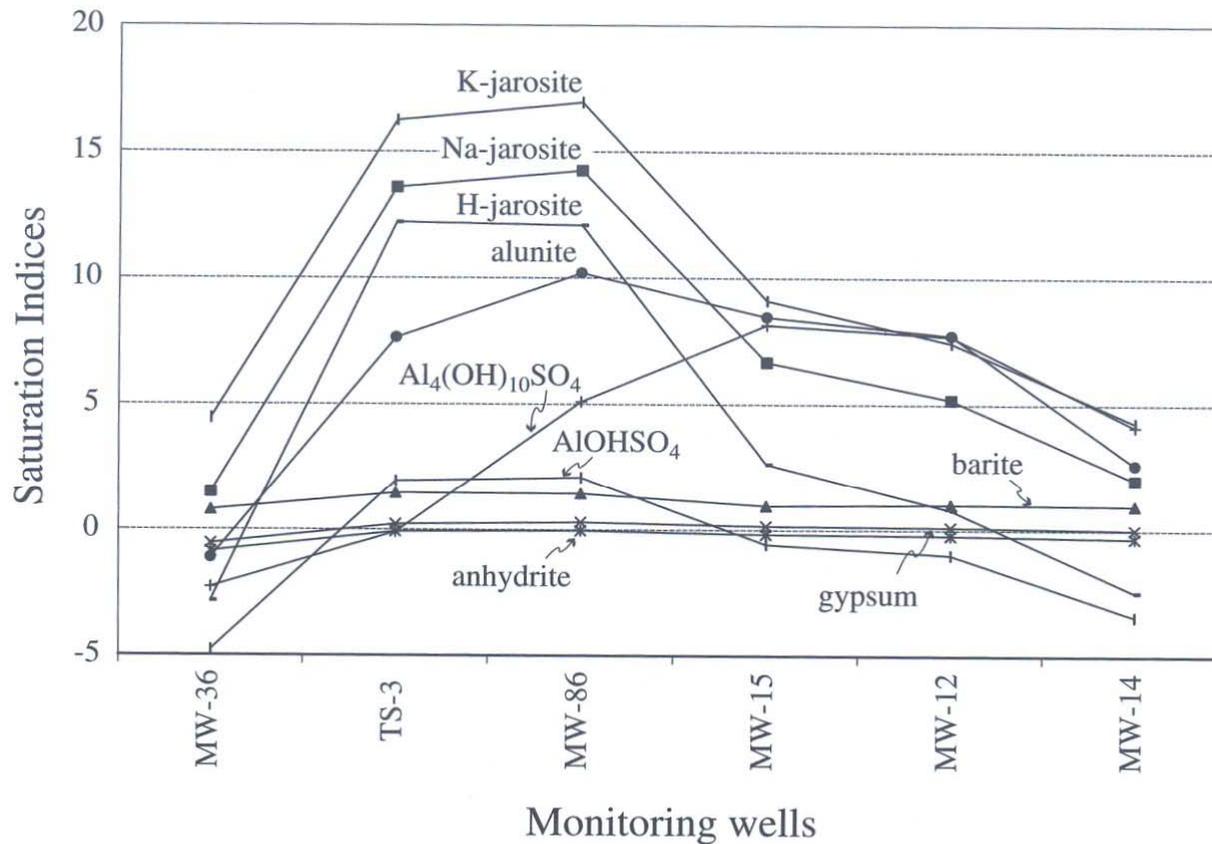


Plan view of the Bear Creek mine site and tailings impoundment.



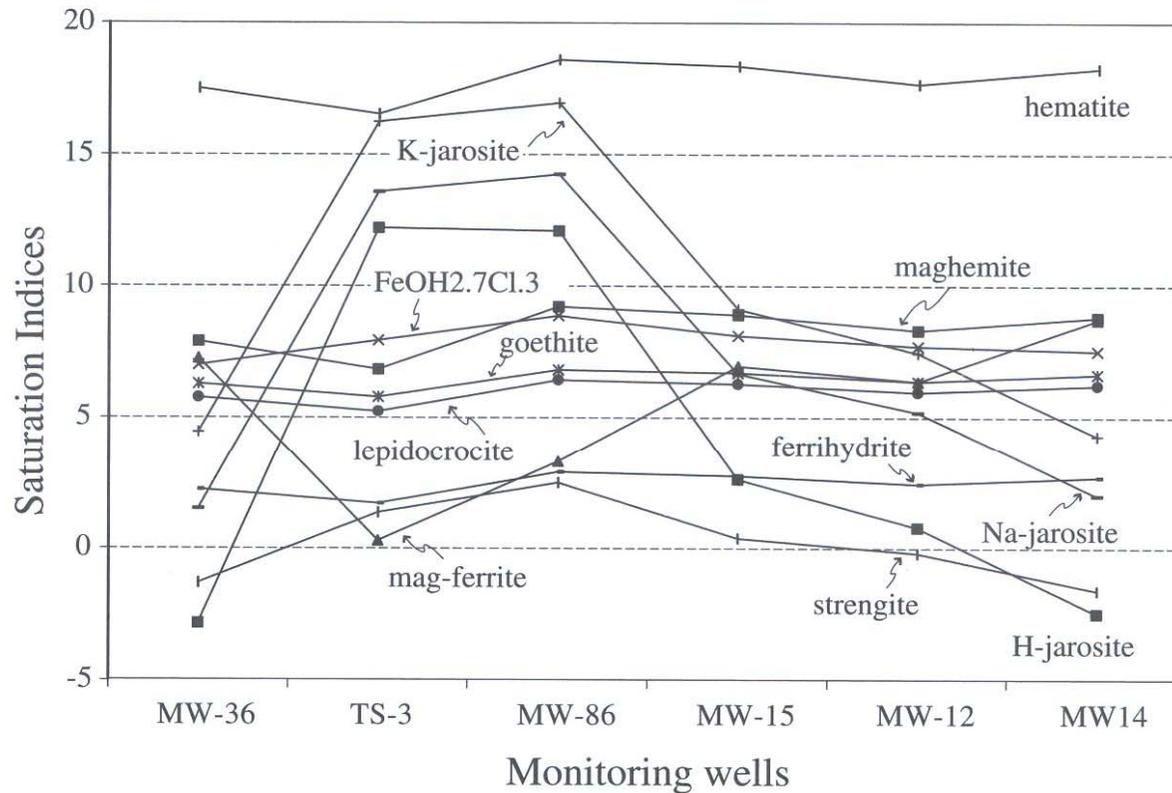
Saturation Indices for carbonate minerals from MINTEQA2.

L'equilibrio con la calcite come si ricava dai valori di SI è compatibile con la presenza del minerale nelle sabbie e nelle alluvioni, meno probabile risulta la presenza di altre fasi minerali.



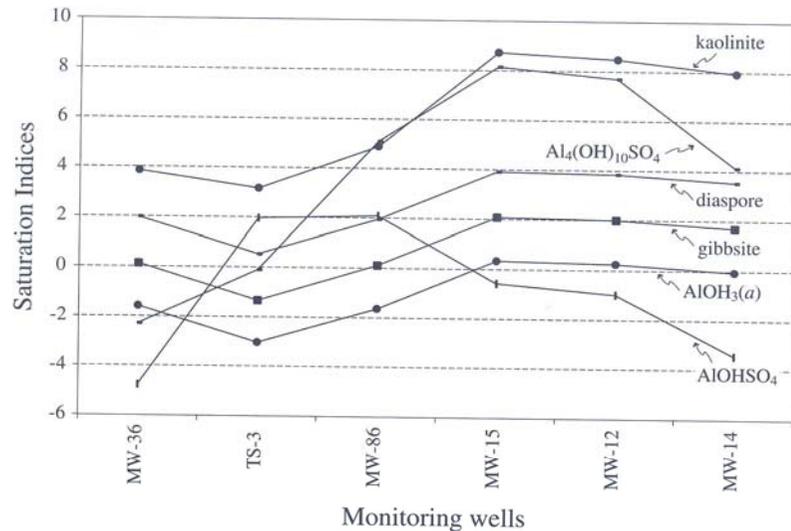
Saturation Indices for sulfate minerals from MINTEQA2.

I valori di SI mostrano sovrassaturazione per diversi minerali solfatici. Alcuni di essi trovati in aree di drenaggio di siti minerari. Studi mineralogici di aree minerarie caratterizzate da drenaggio acido riportano che gesso è la fase solfatica comune che controlla le concentrazioni di solfato in questo tipo di ambienti.

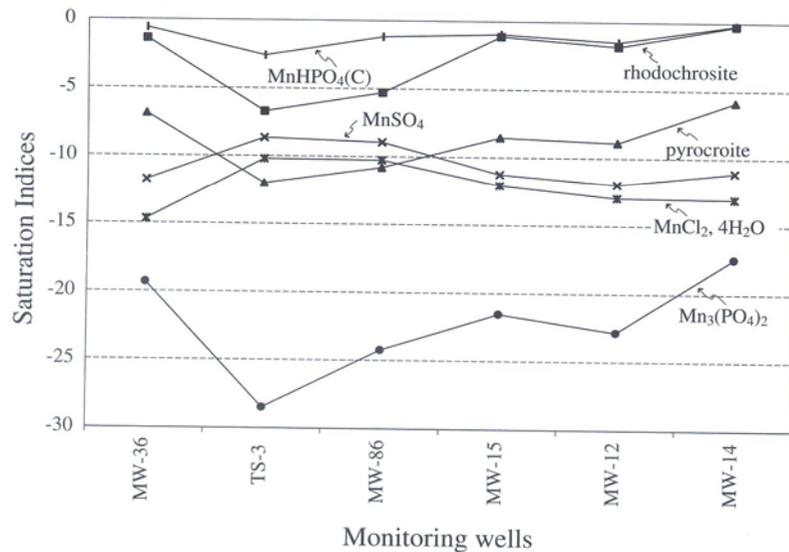


Saturation Indices for iron-bearing minerals from MINTEQA2.

I calcoli relativi al Fe mostrano sovrassaturazione per diversi minerali, quali ad esempio goethite ed ematite oltre a jarosite. Alcuni studi riportano che goethite è la fase del Fe che comunemente controlla la solubilità dell'elemento.



Saturation Indices for aluminum-bearing minerals from MINTEQA2.

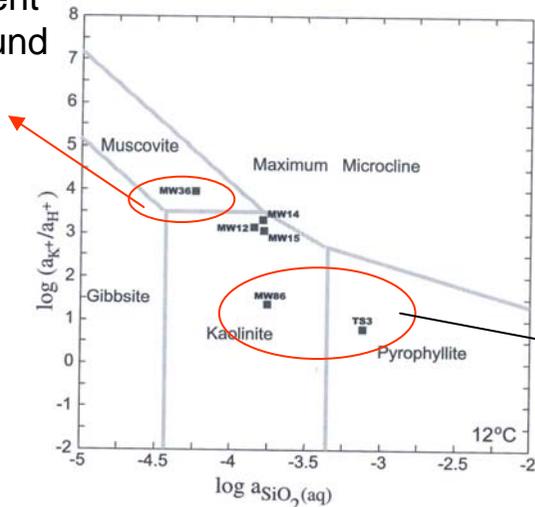


Saturation Indices for Mn-bearing minerals from MINTEQA2.

Anche per Al si ritrovano diversi minerali per i quali si ha sovrassaturazione. Le arenarie e i materiali alluvionali contengono minerali allumino-silicatici ed argille. Gibbsite appare essere il minerale più vicino all'equilibrio. Il contenuto di Al^{3+} nelle acque dei suoli è controllato dalla solubilità di minerali tipo gibbsite (fasi amorphe della gibbsite).

Tutti i campioni analizzati sono sottosaturi rispetto a fasi minerali contenenti Mn^{2+} . Tuttavia lungo il *flow-path* le concentrazioni di Mn diminuiscono fortemente facendo intuire che l'elemento deve essere precipitato in qualche forma. L'ipotesi più probabile in ambiente superficiale è relativa ad MnO_2 , ma essendo le quantità in gioco piccole, può anche darsi che Mn^{2+} sia stato adsorbito sulle superfici dei minerali.

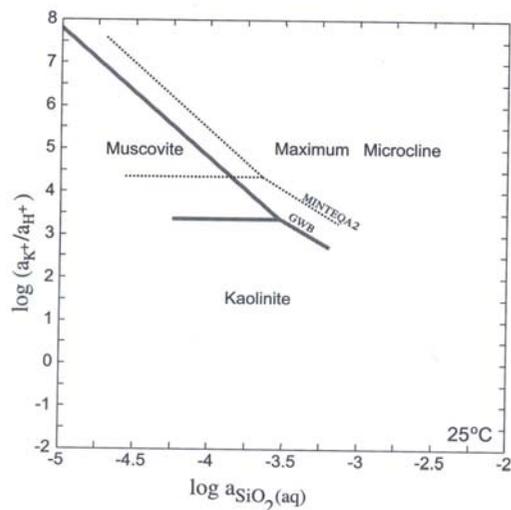
upgradient
background



Ulteriori indicazioni provengono dall'analisi della composizione delle soluzioni, rispetto ai diagrammi di attività, relativi a fasi minerali.

Fluidi più contaminati, valori più grandi di $a(\text{H}^+)$ (pH più basso), producono valori minori del rapporto $a(\text{K}^+)/a(\text{H}^+)$. I fluidi più contaminati presentano anche maggiori contenuti di silice e quindi si collocano nel diagramma più a destra.

Projection of water sample compositions (calculated by MINTQA2) onto the $\log a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+}$ vs. $\log a_{\text{SiO}_2(\text{aq})}$ diagram at 12°C.



The same curves as drawn by The Geochemist's Workbench™ and from the data in MINTQA2, at 25°C.

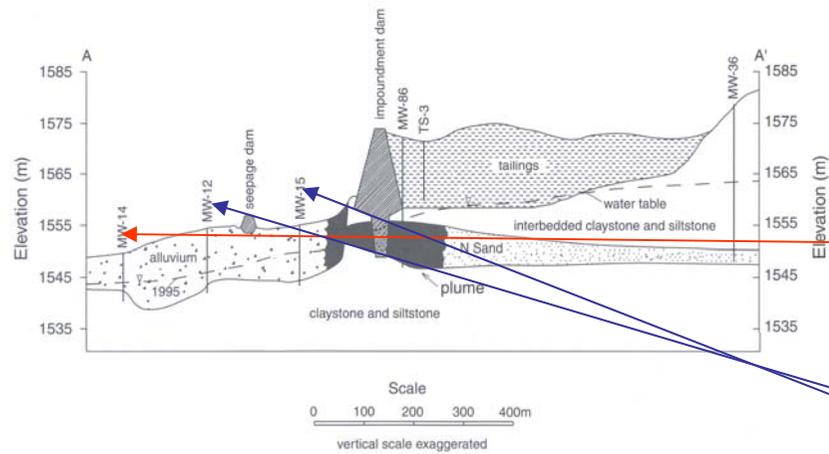


Figure 6.3. Cross-section A-A' from Figure 6.2. Water level was recorded on January 5, 1995.

Cosa è avvenuto lungo il percorso A-A' rappresentante il *flow-path*?

L'acqua di falda in MW-14 non ha ancora risentito dell'influenza del fluido acido, come si evince dal suo pH relativamente alto ma maggiori concentrazioni di metalli, Cl⁻ ed SO₄²⁻ hanno già influenzato l'area.

L'acqua di falda in MW-15 e MW-12 rappresenta il primo stadio di intrusione di acido solforico. La calcite presente nell'acquifero reagisce con le acque infiltranti a basso pH e tampona il pH del fluido a valori > 6.5:

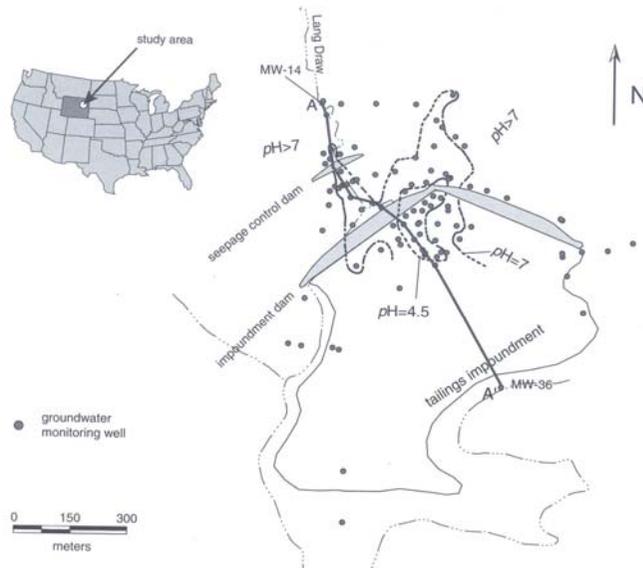
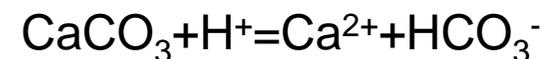
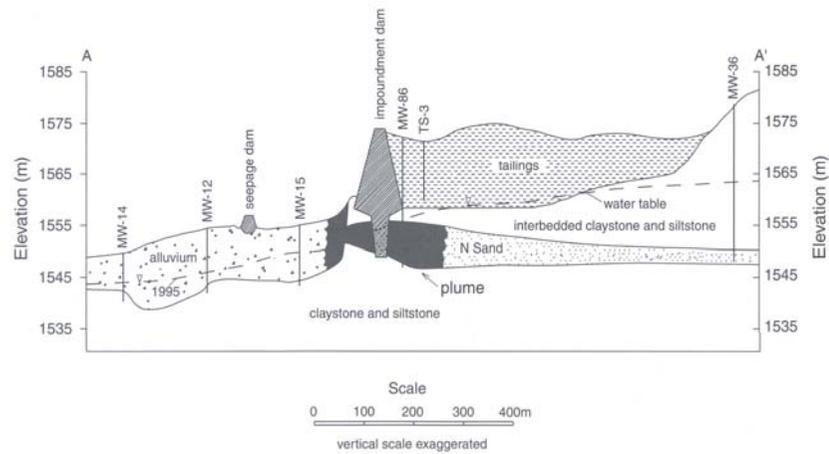
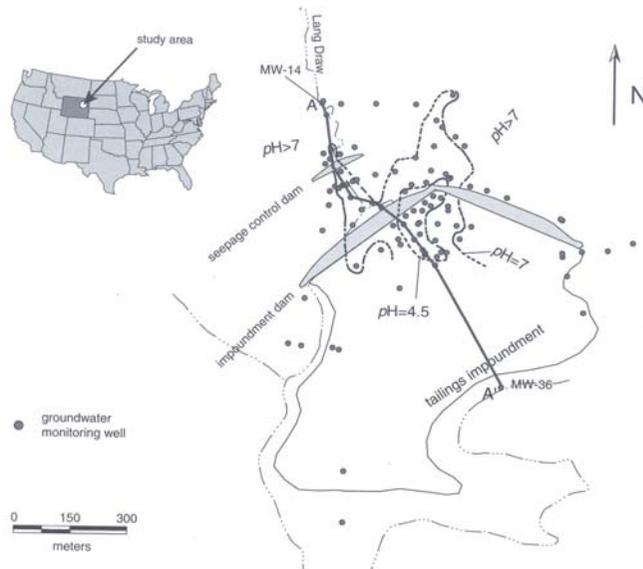


Figure 6.2. Plan view of the Bear Creek mine site and tailings impoundment.



Cross-section A-A' from Figure 6.2. Water level was recorded on January 5, 1995.



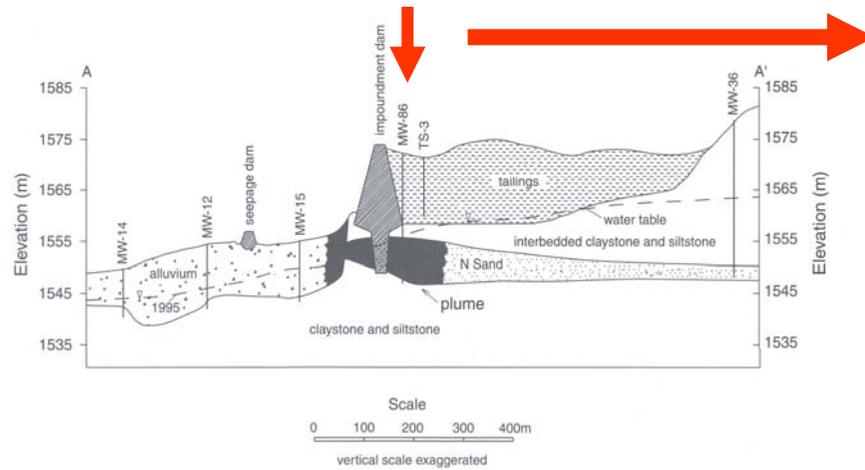
Plan view of the Bear Creek mine site and tailings impoundment.

Finché calcite è presente, il pH sarà mantenuto a valori di circa 6.5 ma la calcite è progressivamente consumata. Lo sviluppo della reazione è evidente dai valori più elevati di Ca^{2+} ed HCO_3^- dei campioni MW-15 e MW-12 rispetto al background di MW-36.

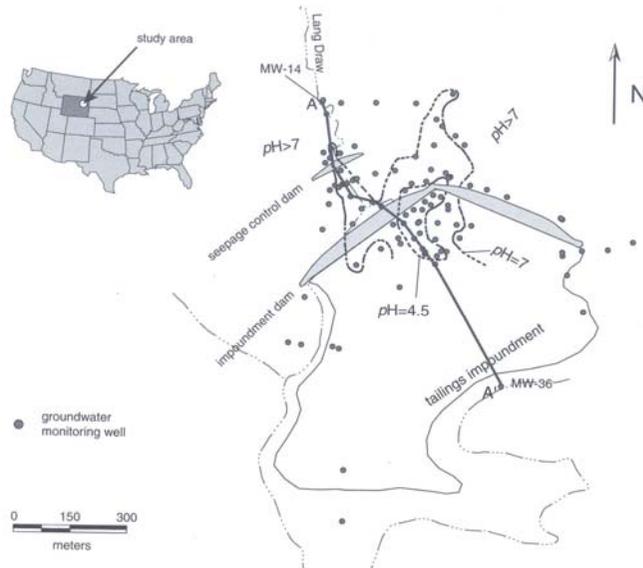
La dissoluzione della calcite determinando maggiori concentrazioni di Ca controlla la precipitazione del gesso:



Il risultato è la diminuzione della concentrazione di solfato rispetto all'*upgradient water*.



Cross-section A-A' from Figure 6.2. Water level was recorded on January 5, 1995.



Plan view of the Bear Creek mine site and tailings impoundment.

L'acqua di falda in MW-86 rappresenta il momento in cui la calcite è stata consumata. Il pH scende a valori di circa 4.5 ed è adesso tamponato da caolinite o da idrossidi amorfi di Al:



I fenomeni di precipitazione riducono le concentrazioni di Al e Fe nel fluido a pochi mg/L. Il fatto che si siano trovati pochi campioni di acqua di falda con pH tra 6.5 e 4.5 supporta l'ipotesi di un sistema tampone tra fasi solide e fluido.

Il pH dei fluidi in TS-3 è controllato da idrossidi di Fe:



Il fluido è sottosaturo rispetto a gibbsite o idrossidi amorfi di Al. Via via che il fluido contaminato si intrude nell'acquifero poco profondo, le zone di reazione migrando verso il basso.