

PROCESOS DE INMOVILIZACIÓN DE ELEMENTOS TRAZA EN AGUAS ACIDAS DE MINA

C. Monterroso y F. Macías

Dpto. Edafología y Química Agrícola, Facultad de Biología, Universidad de Santiago, 15706 Santiago

INTRODUCCION

Un gran número de cauces fluviales en todo el mundo presentan contaminación metálica derivada de los procesos de oxidación de sulfuros, resultantes de actividades de minería a cielo abierto. La gestión eficaz de los drenajes ácidos de mina y la corrección de los impactos que producen sólo es posible si se conocen los procesos que influyen en la liberación y transporte de metales traza.

A partir de las aguas ácidas generadas por la oxidación de la piritita pueden precipitar una gran cantidad de minerales secundarios ricos en Fe y algunas investigaciones han señalado su importancia en la regulación de la solubilidad de elementos traza potencialmente tóxicos a través de reacciones de adsorción/coprecipitación (Nordstrom, 1982; Chapman et al., 1983; Allard et al., 1986; Filipek et al., 1987; Winland et al., 1991; Howell y Bruce, 1995). Los procesos de adsorción/precipitación han sido ampliamente estudiados en condiciones de laboratorio en medios bien definidos (Singer y Stumm, 1970; Thornber y Wildman, 1984); sin embargo, es poco frecuente encontrar resultados de su estudio en las condiciones generadas por las aguas ácidas de mina en diferentes ambientes.

En este artículo se presentan los resultados del estudio de los precipitados formados a partir de las aguas de drenaje de mina generadas en una amplia variedad de microsistemas con condiciones físico-químicas muy variadas (pH: 2 a 8, Eh: 150 a 750 mV, SO₄²⁻: 400 a 7500 mg L⁻¹, ...). Los objetivos del estudio son: a) caracterizar la composición química y mineralógica de estos precipitados, b) evaluar la capacidad de retención metálica de los precipitados

por comparación de su composición con la de las aguas asociadas y c) evaluar el grado de movilidad metálica en los distintos ambientes estudiados.

MATERIAL Y METODOS

El trabajo se desarrolló en la escombrera de estériles de lignito de As Pontes (A Coruña) que está diseñada para albergar unos 800 Mm³ de estériles y tendrá finalmente una altura de 220 m y una superficie final de unas 1300 ha. La mayor parte de los estériles son pizarras y sedimentos terciarios con distintos contenidos en materia carbonosa, siendo frecuente la presencia de pirita (pirita biogénica en los sedimentos carbonosos y geológica en las pizarras). Los distintos tipos de estériles apilados y los manejos realizados han dado lugar a una amplia variedad de condiciones físico-químicas en la superficie de la escombrera. El clima lluvioso de la zona (precipitación media anual de 1684 mm) ha hecho necesaria la conducción de grandes volúmenes de aguas superficiales a través de un denso sistema de cunetas. El contacto de los estériles con diferente permeabilidad permite el afloramiento frecuente de aguas subsuperficiales en algunos taludes que son canalizadas hacia las cunetas de circulación general. En un total de 21 puntos de drenaje se tomaron muestras de agua con periodicidad mensual durante dos años. Durante los períodos estivales se recogieron, además, 26 muestras de los precipitados asociados a ellas.

En el momento de la toma de muestras se realizaron las determinaciones de pH, Eh y conductividad eléctrica del agua. En cada punto se recogieron dos submuestras de agua, se filtraron por 0.45 µm y una de ellas se acidificó con HNO₃. En la submuestra acidificada se midió Ca, Mg, Na, K, Fe, Al, Si, Mn, Ni, y Co por ICP-AES (Thermo Jarrel Ash Atom Scan 25) y Cd y Pb por polarografía (Metrohm 646 VA). En la otra submuestra se determinó SO₄²⁻ y Cl⁻ por cromatografía iónica (Dionex 2000); F⁻, NO₃⁻ y NH₄⁺, con electrodos ion selectivo (Orion 94-09, Orion 93-07 y Orion 95-10, respectivamente); PO₄³⁻ y Fe²⁺, por espectrometría visible con los reactivos molibdato amónico y o-fenantrolina, respectivamente.

Las muestras de precipitados fueron digeridas con HCl en horno microondas CEM-18D. La disolución fue total para la mayoría de las muestras, salvo en algunos casos en los que se encontraron pequeñas cantidades de cuarzo y residuos de pizarra. En la disolución obtenida se determinaron S, Fe, Al, Ca, Mg, Na, K, Si, Mn, Zn, Cu, Co, Ni y Cr por ICP-AES con equipo Thermo Jarrel Ash Atom Scan-25, y Cd y Pb por polarografía con equipo Metrohm 646VA. Los resultados se expresaron en base a la fracción soluble en ácido.

La caracterización mineralógica se realizó con XRD, usando la radiación CuK sobre la muestra en forma de polvo cristalino; IR, usando pastillas de KBr (0.3% de muestra) y TEM sobre la muestra sin tratar.

Las distribuciones de los elementos traza entre la fase sólida (precipitados) y la fase líquida (aguas) fueron evaluadas a través del cálculo de los coeficientes de distribución según la expresión:

$$K_d (\text{ml g}^{-1}) = \frac{[\text{SO} - \text{X}]}{[\text{X}]}$$

donde K_d es el coeficiente de distribución, $[\text{SO}-\text{X}]$ es la concentración del elemento X en moles por gramo de fase sólida y $[\text{X}]$ es su concentración en moles por mililitro de disolución de equilibrio.

RESULTADOS Y DISCUSION

Calidad general de las aguas de la escombrera

Se ha obtenido una gran variabilidad de condiciones Eh-pH y concentraciones iónicas, lo que ilustra la gran diversidad geoquímica de estos drenajes ([Tabla 1](#)). Durante el período de estudio se registraron valores mínimos de pH de 2.1 y máximos de 8.0 y valores de potencial redox entre 150 y 750 mV. No obstante, la mayoría de las aguas son fuertemente ácidas (pH entre 2.5 y 3.5) y oxidantes (Eh entre 600 y 750 mV), ambientes normalmente encontrados en drenajes de minas con materiales piríticos y escasa capacidad de neutralización de ácidos. De forma general, estas aguas se caracterizan por la presencia de elevadas concentraciones de Fe disuelto, SO_4^{2-} y H^+ , derivados de la oxidación de la pirita, y de Si, Al, Ca y Mg, derivados de la hidrólisis mineral acelerada en estas condiciones. Concentraciones máximas de 1600, 7500, 450, 54, 602 y 370 mg L⁻¹ de Fe, SO_4^{2-} , Al, Si, Ca y Mg, respectivamente, han sido obtenidas en algunos puntos. Como consecuencia de estos procesos las aguas de la escombrera presentan unos valores de conductividad eléctrica muy elevados (entre 800 y 6500 $\mu\text{S cm}^{-1}$), lo que supone una concentración de 15 a 150 veces mayor que las aguas naturales de la zona.

La concentración del Fe disuelto en la mayoría de las aguas es más bajo de lo que cabría esperar suponiendo la relación molar $\text{SO}_4^{2-}:\text{Fe}$ teórica derivada de la oxidación de la pirita (2:1), debido a la rapidez con la que el Fe^{2+} es oxidado, hidrolizado y precipitado. Este hecho se refleja en la intensa

formación de precipitados férricos que tapizan gran parte de los fondos de los canales de circulación de agua en la escombrera.

Al mismo tiempo, los procesos de oxidación de los sulfuros e hidrólisis mineral han provocado la movilización de metales pesados, lo que justifica las concentraciones anormalmente elevadas de metales encontrados en algunas ocasiones. Destacan el Mn, para el que se han obtenido valores de hasta 149 mg L⁻¹. El resto de los metales analizados presentan concentraciones sensiblemente más bajas, con valores máximos de 17.0, 8.6, 6.6 y 5.6 mg L⁻¹ para Zn, Ni, Co y Cu, respectivamente y de 141 y 92 g L⁻¹ para Cd y Pb. A excepción del Pb, se han encontrado correlaciones significativas entre los metales estudiados con la concentración de SO₄²⁻ ([Tabla 2](#)), si bien los coeficientes de correlación son sensiblemente menores de los esperados si se considera la oxidación de los sulfuros como la fuente directa o indirecta de liberación metálica. Esto está indicando que procesos de inmovilización metálica como adsorción o precipitación están teniendo lugar en mayor o menor medida según el metal considerado.

Composición de los precipitados

La naturaleza de los precipitados varía en función de la calidad del agua y de las condiciones de desecación temporales ([Tabla 3](#)). Los precipitados estudiados corresponden a dos tipos de formaciones:

1. Precipitados ferruginosos que aparecen recubriendo los lechos de los canales con diversos aspectos, desde geles de consistencia blanda y esponjosa, que se acumulan en general en grandes volúmenes, hasta costras duras de diversos espesores.
2. Eflorescencias salinas de aspectos y colores variados, que se forman por procesos de evaporación en los bordes de los canales y en la superficie de algunos suelos.

En la [Tabla 3](#) y [Figura 1](#) se presentan algunas propiedades de cinco precipitados representativos de ambas formaciones. Las fases minerales más frecuentes encontradas en los primeros son la schwertmannita, un hidroxisulfato de baja cristalinidad (idealmente Fe₈O₈(OH)₆SO₄, Bigham et al, 1994), la jarosita (KFe₃(OH)₆(SO₄)₂) y la goethita. Schwertmannita y jarosita son dominantes en los precipitados recogidos en las áreas más antiguas de la escombrera y más afectadas por la oxidación de sulfuros, con elevada acidez y elevado potencial redox (pH<3.5, Eh>650 mV), así como altas concentraciones de sulfatos (generalmente >2000 mg L⁻¹). La goethita se presenta como mineral mayoritario o único en canales de agua de menor

acidez que las anteriores (pH=4.0-5.5), con contenidos variables pero generalmente inferiores de SO_4^{2-} (500-2500 mg L⁻¹).

En las eflorescencias se ha encontrado una gran variedad de sulfatos solubles, principalmente melanterita ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), rozenita ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), copiapita ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$), halotrichita ($\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$), epsomita ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ([Fig. 1](#)).

Las concentraciones totales de los metales traza en los precipitados varían entre amplios márgenes ([Tabla 4](#)), habiéndose observado tendencias definidas según el mineral dominante en cada caso. Para comprobar el grado de acumulación metálica en cada fase mineral se han agrupado las muestras de precipitados en función del mineral dominante: schwertmannita, goethita, jarosita o sulfatos solubles ([Fig. 2](#)).

De los resultados obtenidos, cabe destacar, en primer lugar, el comportamiento similar que presentan los metales Mn, Co, Ni y Cd, para los que se ha obtenido un elevado coeficiente de correlación ($r > 0.80$, $p < 0.001$). Estos cuatro metales se acumulan, principalmente, en la fase de sulfatos solubles, en los que alcanzan concentraciones muy superiores a las del resto de las fases minerales precipitadas ([Fig. 2a, d, e, h](#)). La precipitación en forma de sulfatos, inducida por procesos de evaporación, parece, por tanto, el principal mecanismo de inmovilización de estos metales en medios ácidos. No obstante, es una inmovilización temporal ya que, dada la elevada solubilidad de esta fase, los metales serán rápidamente puestos en disolución tras el período de sequía.

Los procesos de adsorción de este grupo de metales sobre las superficies oxídicas ("óxidos" en sentido amplio, según Schwertmann y Taylor, 1989) son poco manifiestos ya que se han encontrado concentraciones muy bajas en los precipitados de schwertmannita y goethita formados en los canales de agua de la escombrera. El factor más importante que determina la magnitud de la adsorción es el pH, por su influencia sobre dos aspectos básicos: en primer lugar, sobre la carga superficial del precipitado; en segundo lugar, sobre la hidrólisis del metal en disolución; se ha visto que las especies hidrolizadas (MOH^+) son adsorbidas preferentemente con respecto a las no hidrolizadas (M^{2+}) (Schwertmann y Taylor, 1989). El estrecho rango de pH en el que la adsorción de un metal dado aumenta bruscamente está relacionado con la primera constante de hidrólisis. Mn, Ni, Co y Cd, por este orden, son los metales que necesitan un pH más elevado para que la adsorción comience a ser significativa, habiéndose observado adsorciones muy bajas a $\text{pH} < 5$, aunque este valor puede variar dependiendo de otras condiciones como cristalinidad del óxido, fuerza iónica o presencia de complejantes.

Los bajos valores de pH en las aguas de la escombrera en las que se han formado los precipitados de Fe justifican, por tanto, el bajo grado de adsorción observado para estos metales. No obstante, entre los dos tipos de óxidos encontrados, goethita y schwertmannita, se observan diferentes grados de adsorción para el Ni y el Mn. Estos dos metales presentan concentraciones significativamente más elevadas en los precipitados de goethita que en los de schwertmannita, a pesar de que el primero presenta una superficie específica más baja que el segundo. De nuevo, es el pH el que justifica esta diferencia relativa ya que, como se ha visto, la schwertmannita se ha encontrado en aguas mucho más ácidas ($\text{pH} = 2.8-3.3$) que la goethita ($\text{pH} = 4-5.5$).

Por otra parte, cabe destacar en este grupo de metales que el Mn presenta concentraciones significativamente más elevadas que el Ni, Co y Cd, tanto en la schwertmannita como en la goethita. Dado que el Mn es el metal por el que menor afinidad presentan los óxidos de Fe y el que mayores valores de pH requiere para que los procesos de adsorción comiencen a ser significativos (Thornber, 1985), únicamente un proceso de precipitación o coprecipitación podría explicar el aumento relativo de su concentración en el óxido. La oxidación de Mn^{2+} a Mn^{3+} o Mn^{4+} y formación de óxidos de Mn no es probable en las condiciones geoquímicas de estas aguas; sin embargo, algunas investigaciones han demostrado el importante efecto catalítico de los óxidos sobre la velocidad de oxidación del Mn^{2+} en sus superficies (Hem, 1977). El Mn puede estar, por tanto coprecipitado con el Fe.

La acumulación de Zn en los precipitados presenta ciertas diferencias con respecto al grupo anterior de metales ([Fig. 2b](#)). Las mayores concentraciones se han encontrado en los sulfatos solubles y en los precipitados de goethita, sin que haya diferencias significativas entre ambas fases. Se han encontrado concentraciones muy bajas en la schwertmannita, y prácticamente nulas en la jarosita. Existe, pues, una diferencia de adsorción entre schwertmannita y goethita mucho más marcada que en los metales anteriores, siendo el proceso de adsorción sobre goethita tan importante como el de precipitación de sulfatos. Distintos trabajos experimentales han demostrado una mayor afinidad de las superficies oxídicas por el Zn que por el grupo anterior de metales y que su adsorción puede comenzar a producirse a valores de pH más bajos, aunque no se espera ninguna adsorción a pH inferior a 4.0 (Thornber, 1985). Los resultados obtenidos están de acuerdo con estas observaciones, ya que se han encontrado procesos de adsorción de Zn poco significativos en la schwertmannita, formada en aguas muy ácidas ($\text{pH} = 2.8-3.3$), mientras que tienen cierta importancia en la goethita ($\text{pH} = 4-5.5$), siendo la adsorción de Zn significativamente más elevada que la de Mn, Ni, Co y Cd. Por tanto, la única forma de inmovilización de Zn en los medios muy ácidos se produce a través de su precipitación como sulfatos solubles, mientras que en medios de menor acidez se producen también procesos de adsorción importantes sobre óxidos de hierro.

En cuanto al Pb ([Fig. 2g](#)), se han obtenido rangos de concentración variables en todos los tipos de precipitados, por lo que no puede hablarse de diferencias muy significativas entre ellos. No obstante, puede decirse que este metal no se concentra prácticamente en los precipitados de sulfatos solubles. Aunque el rango de variación es muy amplio en la jarosita, es el mineral del que se han recogido muestras con las concentraciones más elevadas, sugiriendo que el Pb debe estar sustituyendo, en algunas de ellas, al K, pudiendo aparecer cantidades traza de plumbojarosita, $\text{Pb}((\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2)_2$, término de la serie observado en algunas zonas de alteración de sulfuros (Ortiz Gonzalez, 1991). Los dos tipos de oxihidróxidos de Fe encontrados presentan rangos de concentración de Pb intermedios, siendo ligeramente superior en la goethita que en la schwertmannita, aunque las diferencias no son significativas. Los procesos de adsorción de Pb sobre superficies oxídicas comienzan, en general, a valores de pH ligeramente inferiores que el de los metales anteriormente comentados, pero tampoco se ha visto adsorción significativa a $\text{pH} < 4.0$ (Thornber, 1984). Dada la diferencia de pH entre los medios de formación de los dos minerales, cabrían esperar una adsorción de Pb mucho más importante sobre la goethita que en la schwertmannita, lo que sugiere que este mecanismo no es el principal en la inmovilización de este metal. No obstante, junto con schwertmannita se han visto cantidades traza de jarosita, que podría ser parcialmente plumbojarosita. Dada la elevada concentración de Al, minerales tipo alunita, $(\text{PbAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5)$, también se podrían haber formado. La precipitación de Pb como sulfatos insolubles es posible desde muy bajos valores de pH, por lo que éste sería el mecanismo principal de inmovilización de Pb en toda la escombrera

La concentración de Cr en los precipitados alcanza sus valores máximos en las muestras de jarosita, aunque en este tipo de precipitados el rango de variación es muy amplio ([Fig. 2f](#)). De los óxidos de Fe, la schwertmannita presenta concentraciones de Cr sensiblemente más altas que la goethita, siendo la goethita la que menor concentración de Cr tiene de todas las fases minerales. El Cr forma especies aniónicas cuando está oxidado y catiónicas cuando está reducido. El ión cromato es adsorbido por los óxidos de Fe y su adsorción aumenta con el descenso del pH, como resultado de la protonación de los lugares hidroxílicos superficiales (Zachara et al., 1987), lo que justifica la mayor concentración de Cr en la schwertmannita que en la goethita. No obstante, la reducción del Cr está conectada con la oxidación del hierro (Hem, 1977), según la reacción:



En aguas con elevado contenido en Fe el Cr tenderá a ser inmovilizado por precipitación como hidróxidos, incluso en medios ácidos, como compuestos de tipo $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$ (Eary y Rai, 1988). Por tanto, esta precipitación

también se podría estar dando en todas las aguas de la escombrera, siendo por tanto un metal muy inmóvil en este medio.

Coefficientes de distribución metálica

Los coeficientes de distribución calculados para Mn, Cu, Zn, Ni, Co, Pb y Cd varían entre $6,3 \cdot 10^{-4}$ y $4,7 \cdot 10^2$ ml g⁻¹, dependiendo del metal y la fase mineral considerada. Valores muy bajos de Kd indican que el elemento permanece principalmente en disolución, estando disponible para su transporte y reacciones geoquímicas y biológicas (Anderson y Christensen, 1988). Los procesos de inmovilización serán, por tanto, tanto más importantes cuanto mayor sea su coeficiente de distribución. En una escala relativa, este rango de Kd obtenido supondría una movilidad metálica desde extremadamente alta hasta muy baja. En la [Figura 3](#) se presentan los valores de Kd calculados para cada metal y cada uno de los precipitados recogidos en los canales de circulación de agua de la escombrera, agrupándolos en función de la fase mineral dominante en cada uno. En la [Figura 3](#) se han representado de forma sintética los rangos de variación de Kd de cada metal considerando todas las muestras en conjunto.

Tras una primera observación de resultados, se puede decir que Mn, Zn, Ni, Co y Cd presentan una movilidad muy elevada en la escombrera, los valores de Kd son siempre inferiores o muy inferiores a 1 ml g⁻¹. Dentro de los bajos valores de Kd para este grupo de metales los más elevados se han obtenido en condiciones de formación de algunos sulfatos solubles, es decir, en condiciones de precipitación inducida por procesos de evaporación. En las condiciones geoquímicas de la mayoría de las aguas de la escombrera, los procesos de adsorción metálica sobre las superficies de la goethita son poco eficaces en la inmovilización de este grupo de metales, y sobre la schwertmannita son prácticamente nulos.

El Cu presenta una movilidad relativa inferior que los metales anteriores, si bien, su movilidad es elevada en los ambientes de formación de schwertmannita y jarosita, es decir, ambientes muy ácidos y oxidantes. La movilidad del Cu es menor en los ambientes de formación de la goethita, de menor acidez que los anteriores, en los que los valores de Kd más frecuentes oscilan entre 7 y 47 ml g⁻¹.

El Pb es el metal más inmóvil de los considerados en casi todos los ambientes geoquímicos de la escombrera. Los coeficientes de distribución más bajos de este metal se han obtenido en los medios más ácidos, llegando a ser muy elevados (hasta 500 ml g⁻¹) en los ambientes de formación de la goethita.

La comparación de los rangos de los coeficientes de distribución metálica obtenidos en los distintos puntos de la escombrera, con condiciones generales ácidas, oxidantes y elevadas concentraciones de Fe y SO₄²⁻, permite establecer la siguiente secuencia de movilidad relativa de los distintos metales estudiados ([Fig. 4](#)):

$$\text{Mn} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Pb}$$

Si tenemos en cuenta únicamente los procesos de inmovilización inducidos principalmente por adsorción sobre la goethita, la secuencia relativa resulta ser la siguiente:

$$\text{Mn} > \text{Cd} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb}$$

Esta secuencia es muy similar a la observada por Thornber (1985) tras la comparación de los resultados obtenidos por distintos autores en un gran número de ensayos de adsorción metálica sobre goethita:

$$\text{Mn} < \text{Cd} < \text{Ni} < \text{Co} < \text{Zn} < \text{Pb} < \text{Cu}$$

La principal diferencia entre ambas secuencias estriba en el metal que ocupa la posición final. En la secuencia de Thornber el Cu es el metal con mayor afinidad por las superficies sesquioxídicas, mientras que en nuestros resultados esta posición la ocupa el Pb. Las causas fueron ya comentadas; la elevada concentración de SO₄²⁻ en la escombrera pueden estar favoreciendo la precipitación del Pb en forma de sulfatos insolubles, proceso que se sumaría a su adsorción por la goethita.

CONCLUSIONES

Bajo las condiciones geoquímicas de las aguas afectadas por la oxidación de sulfuros, los procesos de adsorción de metales traza en forma catiónica sobre la superficie de los óxidos precipitados son muy poco significativos y los coeficientes de distribución sólido-disolución obtenidos resultan ser muy bajos en la mayoría de los casos. Los coeficientes de distribución para Mn, Co, Zn, Ni y Cd indican una acumulación preferencial de estos elementos en la fase de sulfatos solubles y por tanto procesos de inmovilización estacionales a través de su precipitación. Mn, Ni, Co y Zn son metales de elevada movilidad en estas condiciones. Por el contrario, Cr y Pb resultan ser muy inmóviles, siendo los procesos de adsorción y, sobre todo, de

precipitación los que más contribuyen a su inmovilización. La secuencia de movilidad relativa obtenida en estas condiciones es:

Mn > Cd > Ni > Co > Zn > Cu > Pb

En consecuencia, a excepción del Pb y el Cr, y en menor medida el Cu, la mayor parte de los metales liberados tras la oxidación de los sulfuros e hidrólisis de los minerales acompañantes permanecen en disolución, disponibles para su transporte y reacciones geoquímicas y biológicas, y sólo tras el tratamiento de las aguas en la planta depuradora se consigue su precipitación.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte de los proyectos "Monitoring of the Behavior and Evolution of a Coal Mining Waste Dump in the Process of Reclamation, 1990-1993", financiado por la EC dentro del Programa ACE y "Biogeoquímica del azufre en suelos y aguas de Galicia: Consecuencias ambientales y propuestas de actuación en actividades mineras y energéticas (XUGA-2000B95)" financiado por la Xunta de Galicia. Los autores agradecen a los departamentos de Restauración y de Química de ENDESA por su importante colaboración tanto en el campo como en el laboratorio.

REFERENCIAS

Allard, B., Hakansson, K., Karlsson, S. (1986): The importance of sorption phenomena in relation to trace element speciation and mobility. In: *Speciation of Metals in Water. Sediment and Soil Systems*. S. Bhattacharji, G.M. Friedman, H.J. Neugebauer & A. Seilacher, eds.. Springer-Verlag, New York.

Anderson, P.R. & Christensen, T.H. (1988): Distribution coefficients of Cd, Co, Ni y Zn in soils. *J. Soil Sci.* 39, 15-22.

Bigham, J.M., Carlson, L., Murad, E. (1994): Schwertmannite, a new iron oxyhydroxysulfate from Pyhäsalmi, Finland and other localities. *Mineral. Mag.* 58, 641-648.

Bowell, R. J. & Bruce, I. (1995). Geochemistry of iron ochres and mine waters from Levant Mine, Cornwall. *Applied Geochem.* 10, 237-250

Chapman, B.M., Jones, D.R., Jung, R.F. (1983). Processes controlling metal ion attenuation in acid mine drainage streams. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 1957-1973.

Eary, L.E. & Rai, D. (1988). Chromate removal from aqueous wastes by reduction with ferrous ion. *Environ. Sci. Technol.* 22, 272-277.

Filipek, L.H., Nordstrom, D.K., Fickin, W.H. (1987). Interaction of acid mine drainage with waters and sediments of West Squaw Creek in the West Shasta Mining District, California. *Environ. Sci. Technol.*, 21, 388-396.

Hem, J.D. (1977). Reactions of metal ions at surfaces of hydrous iron oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 527-538.

Nordstrom, D.K. (1982). Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. In: *Acid sulfate weathering*. Soil Science Society of America, J.A. Kitrick, D.S. Fanning y L.R. Hossner, eds., Madison, WI, 37-56.

Ortiz González, R. (1991). *Quimismo de los productos de alteración supergénica en el distrito minero de Mazarrón (Murcia)*. Tesis Doctoral. Universidad de Murcia.

Schwertmann, V., Tylor, R.M. (1989). Iron oxides. In: *Minerals in Soil Environments*. 2nd edition. J.B. Dixon y S.B. Weed, eds., Soil Science Society of America. Madison, WI, 379-438.

Singer, P.C. & Stumm, W. (1970). Acidic mine drainage: The rate-determining step. *Science* 167, 1121-1123.

Thornber M. R. & Wildman, J.E. (1984). Supergene alteration of sulphides VI: The binding of Cu, Ni, Zn, Co, and Pb. *Chem. Geol.* 44, 399-434

Thornber, M.R. (1985). Supergene alteration of sulphides. VII. Distribution of elements during the gossan-forming process. *Chem. Geol.* 53: 279-301.

Winland, R.L., Traina, S.J., Bigham, J.M. (1991). Chemical composition of ochreous precipitates from Ohio coal mine drainage. *J. Environ. Qual.* 20, 452-460.

Zachara, J.M., Girvin, D.C., Schmidt, R.L., Resch, C.T. (1987): Chromate adsorption on amorphous iron oxyhydroxide in the presence of major groundwater ions. *Environ. Sci. Technol.* 21, 589-594.

Tabla 2. Matriz de coeficientes de correlación lineal entre las concentraciones de metales traza y sulfatos disueltos en las aguas.

	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn
SO ₄ ²⁻	0.34	0.62	0.29	0.66	-	0.88	0.72
Cd		0.35	0.58	0.56	-	0.46	0.45
Co			0.30	0.80	-	0.66	0.79
Cu				0.45	-	0.45	0.31
Ni					-	0.86	0.71
Pb						-	-
Zn							0.67

Tabla 3. Composición elemental, y propiedades de algunas muestras de precipitados representativas. J = Jarosita, Gt = Goethita, Sh = Schwertmannita, H = Halotrichita, M = Melanterita, R = Rozenita, E = Epsomita.

	Precipitados ferruginosos					Eflorescencias salinas		
	CPR.3/A	E1.5	E1.2	C.P.C.3	CPR.3/R	E1.3	C.P.R.5	T.P.R.3
S, %	8.30	2.27	4.92	4.77	5.44	13.30	13.60	12.60
Fe, %	29.87	42.37	44.72	41.80	38.80	1.17	9.22	10.75
Al, %	0.10	0.29	0.08	0.09	0.06	4.41	0.36	1.71
Ca, mg g ⁻¹	4.13	1.42	1.35	0.84	0.19	3.88	0.84	8.49
Mg, mg g ⁻¹	0.35	0.58	0.62	0.23	0.33	23.61	31.77	31.72
K, mg g ⁻¹	47.85	0.16	0.16	0.11	2.19	0.42	0.05	0.79
Na, mg g ⁻¹	1.07	-	0.02	-	0.09	1.55	2.30	1.96
Color	5Y8/8	5Y3/6	7.5Y5/8	7.5Y5/8		5Y8/2 + 5Y8/8	5Y8/8	
Mineral principal	J	Gt	Gt	Sh	Sh	H, E	M, C	M, R

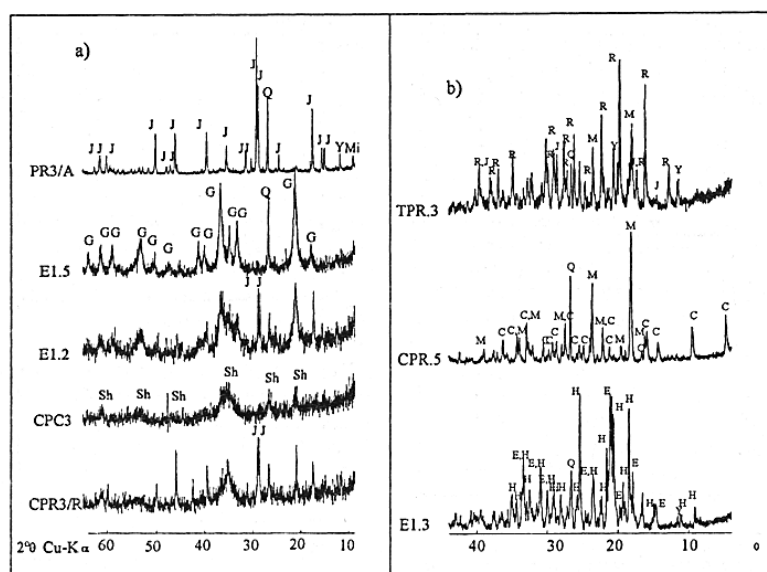


Fig. 1. Espectros de DRX representativos de algunas muestras de a) precipitados ferruginosos y b) eflorescencias salinas.

Tabla 4. Concentraciones mínimas máximas y medias de distintos metales en los precipitados recogidos en distintas condiciones

	Media	Std Dev	Min	Max
Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0.68	0.95	0.25	5.00
Cr ($\mu\text{g g}^{-1}$)	8.12	5.70	2.50	25.00
Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	10.65	11.51	0.01	47.25
Co ($\mu\text{g g}^{-1}$)	54.22	81.38	2.50	402.50
Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	87.92	191.25	7.50	957.50
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	311.41	420.28	30.00	1507.50
Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	993.26	1829.97	62.50	7697.50

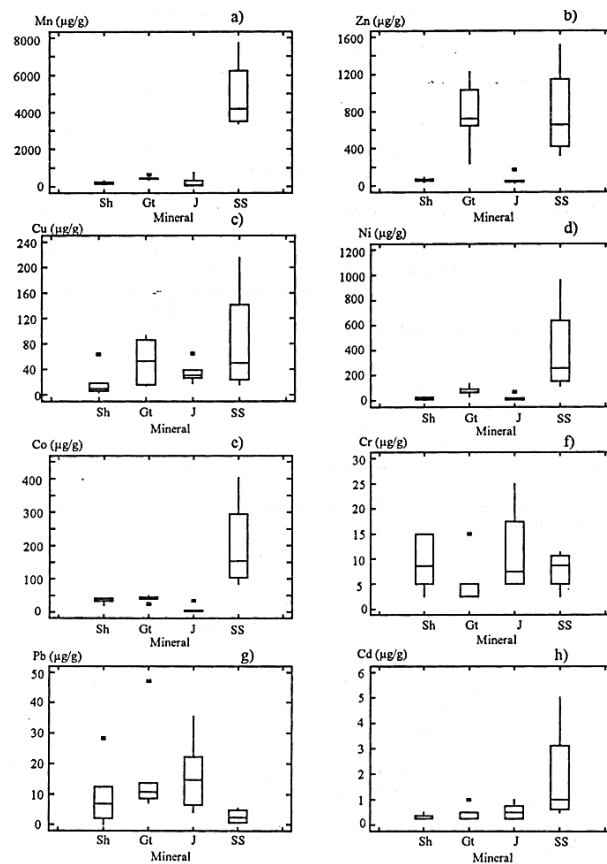


Fig. 2. Rangos de concentración de metales pesados en las distintas fases minerales precipitadas. Sh = Schwertmannita, Gt = Goethita, J = Jarosita, SS = sulfatos solubles

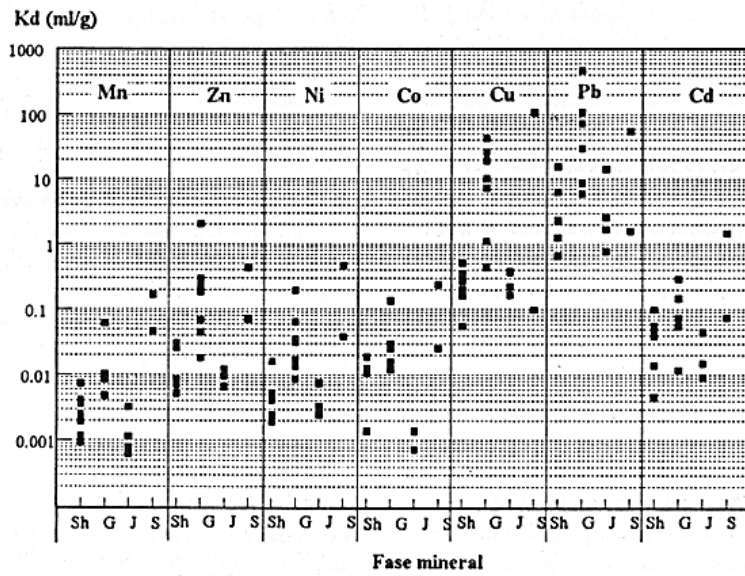


Fig. 3: Coeficientes de distribución metálica en las aguas de la escombrera de la Mina Puentes según la fase mineral precipitada. Sh = Schwertmannita, Gt = Goethita, J = Jarosita, S = sulfatos solubles.

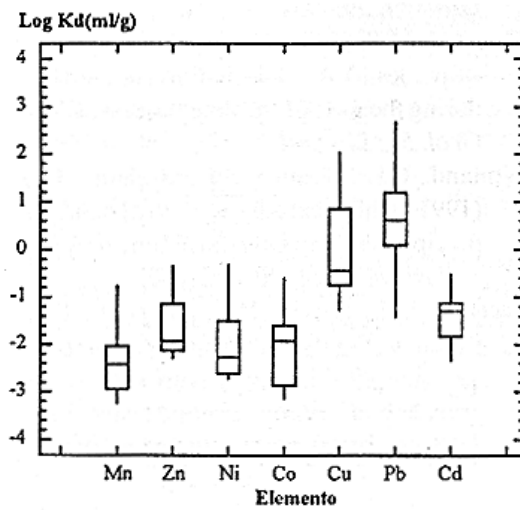


Fig. 4: Rangos de variación de los coeficientes de distribución precipitado/disolución de algunos metales pesados.