

COMPOSICION QUIMICA DE LAS AGUAS DE LIXIVIACION MINERA EN EL CABEZO DE SAN CRISTOBAL (MAZARRON, MURCIA)

F. López-Aguayo (1), C. Pérez Sirvent (2), R. Ortiz González (3) y R. Arana (2).

- (1). Departamento de Estructura y Propiedades de los Materiales. Universidad de Cádiz. Facultad de Ciencias del Mar. 11510-Puerto Real. CADIZ.
(2). Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología. Facultad de Química. Complejo Universitario de Espinardo, 30100-MURCIA.
(3). Servicio Universitario de Instrumentación Científica. Facultad de Química. Complejo Universitario de Espinardo, 30100-MURCIA.

RESUMEN

Se estudian 8 muestras de aguas ácidas procedentes de la lixiviación natural de escombreras en el distrito minero del Cabezo de San Cristóbal (Mazarrón, Murcia).

Los análisis químicos muestran concentraciones elevadas en Fe, Al, Mg y Zn en un rango de pH entre 1,5 y 2,2; también contienen importantes cantidades de As, Ge, Cd, Sn y Sb, que las hacen especialmente contaminantes en su zona de influencia. Las fases disueltas en estas aguas corresponden a sulfatos hidratados: alunógeno, halotrichita, bianchita, coquimbita y paracoquimbita, presentes también en los materiales de escombrera. A partir de las relaciones molares entre los distintos cationes se justifican las fases presentes en cada muestra y la secuencia de precipitación.

Palabras clave: Aguas ácidas, escombreras de mina, composición química, sulfatos hidratados, Mazarrón, Murcia.

ABSTRACT

Eight samples of acidic waters coming from natural leaching from mineral wastes in the Cabezo de San Cristobal ore mining district (Mazarron, Murcia) are studied.

Chemical analysis show high values for Fe, Al, Mg and Zn in a pH range from 1.5 to 2.2. These waters contain also high concentrations in As, Ge, Cd, Sn and Sb. They are strongly pollutant in their influence zone.

Mineral phases dissolved in these waters are hydrated sulphates: alunogen, halotrichite, bianchite, coquimbite and paracoquimbite. All of them also appear in the mineral wastes.

The presence of the different phases in each sample and the precipitation sequence can be justified from molar relationships between the major constituents.

1. INTRODUCCION

La intensa explotación llevada a cabo en los yacimientos de Pb-Zn del distrito minero de Mazarrón (Murcia) se refleja en el gran volumen de escombreras y estériles que se encuentran junto a los mayores núcleos de laboreo: Cabezo de San Cristóbal, Pedreras Viejas y Coto Fortuna. Las principales características de las alteraciones supergénicas asociadas a yacimientos de sulfuros del sureste peninsular, con especial referencia a los de Mazarrón, aparecen recogidas en trabajos previos (Hueso, 1981; Arana, 1987; López-Aguayo y Arana, 1987; Arana *et al.*, 1988; Ortiz González, 1991).

La lixiviación de estos materiales por las aguas de lluvia provoca una acidificación importante de las mismas y como consecuencia se produce un incremento en su solubilización. Todo ello da lugar a la aparición de una serie de procesos de alteración de alta incidencia en el entorno, cuya valoración como impacto ambiental aún no está totalmente establecida. La acción más importante tiene lugar durante las lluvias esporádicas, pero de carácter torrencial,

que lavan, disuelven y arrastran gran cantidad de componentes metálicos de las escombreras ejerciendo una fuerte acción erosiva, ya que estos materiales presentan una débil compacidad. El paso de estas aguas contamina las áreas próximas en buen número de elementos metálicos y produce una apreciable alteración en los materiales afectados. El efecto más intenso se observa en zonas de fuerte pendiente, aunque esta acción se frena parcialmente en las inmediaciones ya que buena parte de esas aguas se acumulan en balsas de lodos situadas en zonas topográficamente más bajas y que presentan una coloración fuertemente rojiza debido a su elevado contenido en componentes férricos. Por otra parte, al sufrir una rápida evaporación, hay un depósito de diferentes sales según su producto de solubilidad, lo que da lugar a la aparición de anillos continuos de sales desde las márgenes hacia el interior de las balsas.

Los principales trabajos que abordan el estudio de las aguas de lixiviación minera en relación con la composición química y mineralógica de las fases disueltas se han llevado a cabo principalmente en los países del este de Eu-

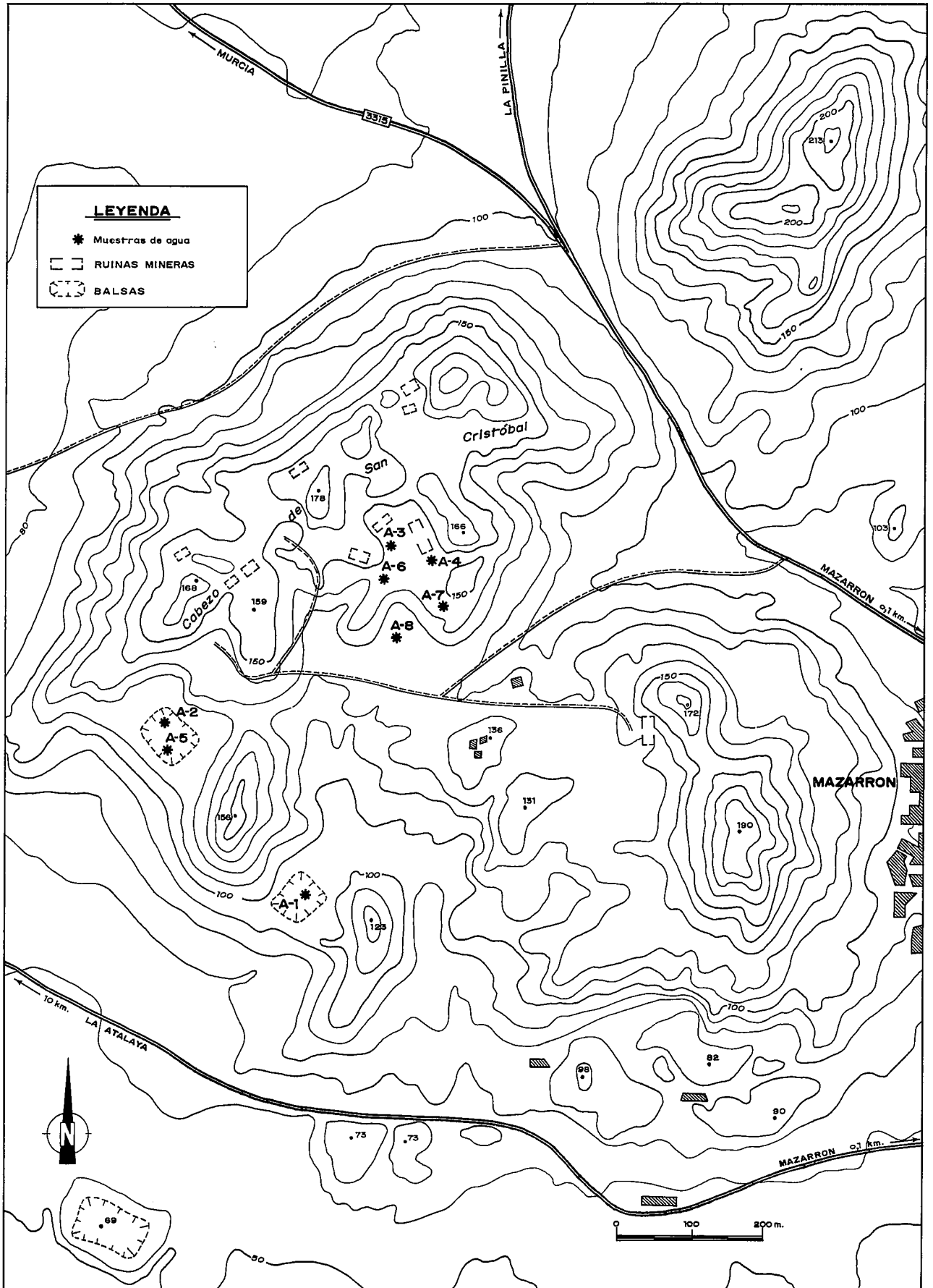


Fig. 1.-Localización geográfica de los puntos de muestreo dentro de la zona estudiada.
 Fig. 1.-Geographic location of the sampled points inside the area studied

ropa (Troneva, 1984, Pasechnyi, 1987, Mali y Veselic, 1989).

Los objetivos básicos de este trabajo son caracterizar químicamente las aguas de lavado de las escombreras en el Cabezo San Cristóbal, establecer la mineralogía de las fases disueltas y conocer el desarrollo de los procesos de precipitación. En trabajos previos (Ortiz González, 1991) se ha puesto de manifiesto la variación estacional de la composición mineralógica de las fases disueltas, por lo que el muestreo se ha llevado a cabo en dos situaciones climatológicas extremas, como son los meses de julio y enero.

2. METODOLOGIA

El estudio sistemático de las aguas se realizó en tres etapas sucesivas consistentes en:

1.-Medida del pH del agua, efectuado en el campo con un pH-metro portátil Crison y posteriormente contrastado en el laboratorio con un equipo Beckman, Zerotmatic SS-3, sin que se encontraran variaciones significativas.

2.-Análisis químico por espectrometría de absorción atómica y espectrometría de plasma de los elementos mayoritarios y trazas con un equipo Perkin Elmer, modelo 1100 y un espectrómetro ARN Spectra FPAN, DC Plasma modelo 3B, respectivamente.

Las muestras de agua se analizaron directamente después de efectuar un filtrado de las mismas, determinándose Si, Al, Fe, Mg, Ca, K, Na, Mn, Zn, Sb, Cd, Ag, Sr, As, Pb, Ge, Sn, Cr y Cu. El anión dominante es el SO_4^{2-} y se ha confirmado la ausencia de cloruros, nitratos, fosfatos, carbonatos y bicarbonatos.

El Fe(II) se determinó volumétricamente empleando una disolución estándar de dicromato potásico como valorante y difenilaminosulfonato bárico como indicador, comprobándose previamente la ausencia de materia orgánica en todas las muestras.

3.-Los productos de cristalización de las aguas generados por evaporación natural a temperatura ambiente se

analizaron por difracción de rayos X (DRX) con el método de polvo. Se ha utilizado un difractómetro Philips modelo PW-1130/00 con anticátodo de Cu, monocromador, goniómetro vertical, microprocesador PW-1710 y panel electrónico de registro.

En la figura 1 se ofrece un detalle de la topografía del Cabezo de San Cristóbal con indicación de las balsas de agua y de los 8 puntos muestreados, todos ellos sin comunicación directa.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1. Composición química

El análisis químico de estas aguas muestra contenidos elevados en los elementos mayoritarios más comunes, particularmente Al, Fe, Zn y Mg, con un intervalo de concentración entre 11 y 130 g/l, valores que resultan particularmente altos en relación a los que se encuentran en otras aguas de mina. Troneva (1984) indica unos valores de 4.8 y 1.9 g/l para pH y mineralización en los depósitos de Urup, Matlak *et al.*, (1984) señalan un contenido salino entre 2.7 y 4.9 g/l para las aguas de mina de la cuenca Donets, etc.

Las ocho muestras estudiadas se distribuyen en dos grupos, el primero con dos muestras (A-1 y A-2), corresponde a la toma de julio, únicos puntos con agua en esa época, mientras que las restantes se tomaron en enero, (A-4) en el mismo punto que (A-1) y el resto en charcas diferentes (A-3, A-5, A-6, A-7 y A-8).

La variación de la concentración en estas muestras está relacionada con diferentes parámetros, entre los que destaca el volumen de agua embalsada, que a su vez depende de la época de recogida. Por otra parte, la heterogeneidad, tanto química como mineralógica, de los materiales lixiviados justifica las diferencias encontradas en la distribución de elementos entre las distintas muestras de aguas (Pérez Sirvent *et al.*, 1988; Ortiz González, 1991), como se pone de manifiesto en las tablas 1 y 2, que presentan los resultados del análisis químico de elementos

Muestra	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8
Fe(III)	0,946	0,191	0,163	0,583	0,072	0,067	0,073	0,249
Fe(II)	0,049	0,035	0,045	0,258	0,029	0,006	0,022	0,046
AL	1,001	0,644	0,076	0,122	0,621	0,256	0,044	0,203
Mg	0,189	0,337	0,016	0,021	0,477	0,07	0,025	0,095
Zn	0,627	0,535	0,026	0,02	0,278	0,090	0,037	0,147
Mn	0,020	0,020	0,007	0,004	0,093	0,022	0,025	0,055
Cu	0,006	0,005	0,002	0,003	0,003	0,002	0,001	0,003
pH	1,9	1,7	1,9	1,5	2,2	2,2	2,1	1,8

Tabla 1.-Composición química de las aguas en moles/litro. Elementos mayoritarios.
Table 1.-Chemical composition of the waters (values in mol/l). Major constituents.

Muestra	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8
As	6,674	2,679	1,602	7,341	0,667	0,467	0,440	3,737
Sb	0,008	0,008	0,041	0,213	0,181	0,098	0,033	0,181
Si	5,698	3,561	0,819	3,383	2,065	1,246	0,819	2,101
Ge	0,964	0,510	0,055	0,289	0,096	0,041	0,027	0,124
Sn	0,826	0,826	0,042	0,177	0,337	0,084	0,042	0,168
Pb	0,005	0,005	0,014	0,029	0,010	0,010	0,005	0,005
Cd	1,156	1,512	0,053	0,027	0,800	0,178	0,053	0,338
Cr	0,025	0,023	0,002	0,004	0,010	0,006	0,002	0,006
Ca	0,200	0,250	0,424	0,500	0,400	0,274	1,996	0,649
Sr	0,002	0,002	0,007	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
Na	0,087	0,087	0,026	0,087	0,130	0,261	0,087	0,043
K	0,005	0,010	0,061	0,002	0,084	0,081	0,048	0,015

Tabla 2.-Análisis químicos de las aguas en milimoles/litro. Elementos minoritarios.

Table 2.-Chemical composition of the waters (values in mmol/l). Minor elements.

mayoritarios y minoritarios respectivamente, expresados en moles y milimoles por litro.

Para analizar el comportamiento de los elementos se han realizado grupos de correlaciones simples, la primera correspondiente a las muestras tomadas en invierno y la segunda al total. Así se pretende comparar el comportamiento de los elementos en el proceso de solubilización. En la tabla 3 se pueden observar los diferentes coeficientes de correlación. Teniendo en cuenta el número de ob-

servaciones, se han considerado significativos aquellos cuyo valor absoluto es mayor de 0,7. Los coeficientes resaltados en la tabla corresponden a correlaciones significativas que se dan en ambas poblaciones. Así se puede destacar el Fe(III) que está correlacionado positivamente con As, Si, Ge y negativamente con K y presenta un comportamiento independiente de la estación; de igual manera se comportan el Fe(II) con el As y Pb, el Al con Mg, Zn, Sn, Cd y Cr, el Zn con Sn, Cd y Cr, el Cu con Si y Sn, etc.

	Fe ³	Fe ²	Al	Mg	Zn	Mn	Cu	As	Sb	Si	Ge	Sn	Pb	Cd	Cr	Ca	Sr	Na	K	pH
Fe ³		0,969	-0,315	-0,347	-0,390	-0,419	-0,524	0,991	0,614	0,831	0,856	0,177	0,838	-0,368	-0,202	-0,215	0,093	-0,426	-0,844	-0,855
Fe ²	0,467		-0,248	-0,264	-0,381	-0,416	-0,456	0,933	0,578	0,827	0,953	0,226	0,912	-0,340	-0,183	-0,172	0,118	-0,362	-0,733	-0,872
Al	0,533	-0,232		0,866	0,945	0,870	0,536	-0,280	0,489	0,231	0,032	0,852	-0,174	0,857	0,962	-0,450	0,336	0,064	0,522	0,475
Mg	-0,101	-0,301	0,696		0,945	0,913	0,456	-0,317	0,412	0,172	0,070	0,851	-0,222	0,973	0,886	-0,277	0,277	-0,064	0,499	0,475
Zn	0,496	-0,265	0,955	0,640		0,977	0,512	-0,322	0,456	0,151	0,128	0,812	-0,404	0,884	0,937	-0,301	0,361	-0,133	0,425	0,473
Mn	-0,343	-0,368	0,250	0,701	0,126		0,420	-0,344	0,394	0,099	0,172	0,765	-0,503	0,969	0,858	-0,109	0,394	-0,283	0,355	0,475
Cu	0,708	0,065	0,887	0,486	0,923	-0,029		0,587	0,922	0,807	0,685	0,792	0,383	0,517	0,646	-0,709	0,200	-0,294	-0,320	-0,476
As	0,807	0,733	0,301	-0,173	0,303	-0,367	0,613		0,671	0,854	0,955	0,219	0,768	-0,309	-0,143	-0,231	0,139	-0,491	-0,878	-0,961
Sb	-0,087	0,535	-0,322	0,031	-0,465	0,440	-0,266	0,191		0,934	0,793	0,815	0,423	0,452	0,633	-0,489	0,526	-0,470	-0,445	-0,474
Si	0,875	0,305	0,802	0,313	0,804	-0,132	0,936	0,795	-0,146		0,852	0,660	0,673	0,165	0,359	-0,370	0,456	-0,497	-0,621	-0,686
Ge	0,853	0,122	0,826	0,252	0,859	-0,243	0,931	0,889	-0,413	0,858		0,449	0,821	-0,101	0,075	-0,305	0,255	-0,464	-0,740	-0,851
Sn	0,547	-0,076	0,905	0,599	0,973	0,002	0,951	0,422	-0,422	0,859	0,888		0,162	0,837	0,865	-0,404	0,442	-0,345	0,027	-0,019
Pb	0,196	0,885	-0,409	-0,340	-0,504	-0,358	-0,208	0,434	0,554	-0,014	0,171	-0,341		-0,343	-0,176	-0,390	-0,131	0,028	-0,438	-0,722
Cd	0,285	-0,285	0,887	0,768	0,958	0,216	0,857	0,182	-0,406	0,684	0,717	0,952	-0,493		0,924	-0,308	0,310	-0,124	0,439	0,459
Cr	0,529	-0,187	0,929	0,578	0,889	0,006	0,940	0,360	-0,479	0,834	0,856	0,988	-0,430	0,949		-0,496	0,485	-0,034	0,362	0,361
Ca	-0,328	-0,102	-0,528	-0,372	-0,454	-0,013	-0,618	-0,334	-0,109	-0,481	-0,418	-0,472	-0,177	-0,467	-0,489		0,215	-0,453	-0,160	0,142
Sr	-0,496	0,177	-0,713	-0,294	-0,838	0,338	-0,817	-0,326	0,731	-0,681	-0,825	-0,863	0,341	-0,791	-0,868	0,424		-0,463	-0,178	0,089
Na	-0,388	-0,294	-0,223	-0,178	-0,335	-0,192	-0,397	-0,511	-0,147	-0,485	-0,390	-0,395	0,150	-0,328	-0,310	-0,279	0,153		0,720	0,470
K	-0,705	-0,523	-0,240	0,159	-0,395	0,412	-0,613	-0,841	0,065	-0,712	-0,664	-0,524	-0,111	-0,323	-0,455	0,088	0,476	0,742		0,910
pH	-0,496	-0,758	0,057	0,232	-0,082	0,496	-0,391	-0,776	-0,165	-0,470	-0,370	-0,274	-0,506	-0,095	-0,168	0,224	0,293	0,506	0,910	

Tabla 3.-Matriz de correlación entre los componentes de las aguas para el total de las muestras (izquierda) y para las muestras de invierno (derecha).

Table 3.-Correlation matrix between the analyzed components of the waters for the total samples (left) and for the winter samples (right).

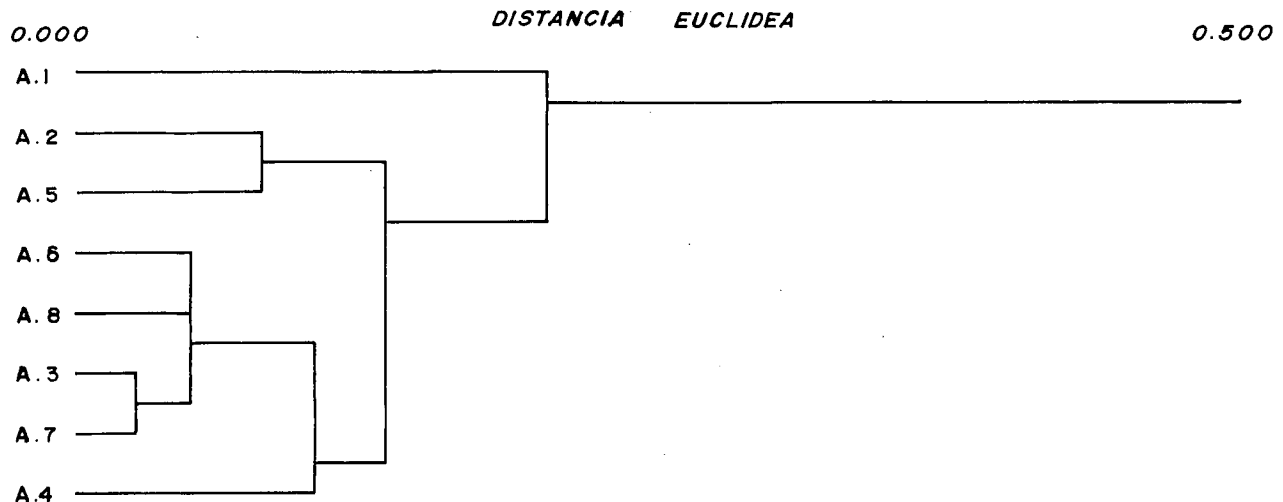


Fig. 2.—Análisis cluster entre los componentes mayoritarios de las aguas ácidas.
Fig. 2.—Cluster relationship between the major components of the acid waters.

Otras correlaciones significativas que solo se dan en la población de invierno son Fe(III) y Fe(II) y Zn con Mg y Mn, así se observa que mientras el Fe(II) tiende a mantener su nivel de concentración, el Fe(III) crece de forma considerable.

Dé forma general se puede indicar que Al y Fe(II) tienden a mantener una concentración constante en invierno y verano, mientras que Fe(III), Zn, As, Si, Ge, Sn y Cd la incrementan en verano, en tanto que Mg, Mn, K y Na la disminuyen en esta misma época.

La aplicación del análisis cluster a los resultados del análisis químico permite indicar que los elementos de mayor peso en el agrupamiento jerárquico son Fe(III), Al y Fe(II) respectivamente. A partir de este análisis se pueden establecer cuatro grupos de muestras de diferente composición, tal como se observa en la figura 2.

3.2. Estudio de las fases solubles por DRX.

Los productos de la evaporación de estas aguas en el laboratorio permiten seguir parcialmente la evolución de las fases que se forman en el medio estanco natural. Los resultados del análisis difractométrico se recogen en la Tabla 4.

La mineralogía de estos compuestos guarda una estrecha relación con la composición química global de las muestras, análogamente a lo encontrado por Zodrow (1980) en Nueva Escocia y Yushkin (1984) en Pai-Khoi, al norte de los Urales. Está constituida por sulfatos de Fe(II), Fe(III), Al, Mg y Zn con distinto grado de hidratación y se diferencian los siguientes grupos: a) sulfatos de Al (alunógeno) o de Fe(III) (coquimbita y paracoquimbita); b) sulfatos correspondientes a la serie isomorfa entre Zn, Fe(II) y Mg (bianchita) y c) sulfatos dobles hidratados de metal trivalente (Fe, Al), con metal divalente (Mg, Fe, Zn), con una relación molar $\Sigma(\text{III})/\Sigma(\text{II})$ de 4 en el grupo de la copiapita y de 2 en el de la halotrichita.

Se trata, pues, de una mineralogía muy particular, destacando el hecho de que estos compuestos también se

encuentran en los productos de alteración de las escombreras. Además, en los ensayos "in vitro" que se han realizado paralelamente a este estudio, encontramos las mismas fases (Pérez Sirvent *et al.*, 1990), lo cual resulta lógico teniendo en cuenta la composición química del material de partida, que en ambos casos son el producto de la solubilización de sulfatos divalentes y trivalentes y su posterior cristalización.

Los compuestos de hierro como elemento más abundante, se identifican en la totalidad de las muestras. Los sulfatos más característicos son copiapita y halotrichita, mientras que bianchita y alunógeno se encuentran con una frecuencia menor.

Los minerales identificados son en algunos casos, series isomorfas tanto de catión divalente como de trivalente, así la halotrichita (Fe(II)) representa a otros como dietrichita (Zn) y pickeringita (Mg).

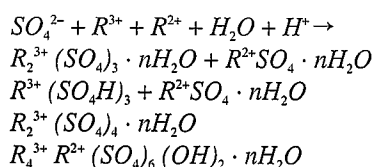
Muestra	C	H	B	A	P	CQ
A-1	X	X	X	X	X	-
A-2	-	X	X	-	X	-
A-3	X	-	-	X	-	X
A-4	X	-	-	-	X	X
A-5	-	X	X	X	-	-
A-6	X	X	X	X	-	-
A-7	X	X	-	-	-	X
A-8	X	X	-	-	-	-

C, Copiapita. $(\text{Zn, Fe, Mg}) (\text{Al, Fe})_4 (\text{SO}_4)_6 (\text{OH}_2) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$
H, Halotrichita. $\text{FeAl}_2 (\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$
B, Bianchita. $(\text{Zn, Fe, Mg}) \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
A, Alunógeno. $\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$
P, Paracoquimbita. $\text{Fe}_2 (\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
CQ, Coquimbita. $\text{Fe}_2 (\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Tabla 4.—Mineralogía de los precipitados de las aguas.
Table 4.—Mineralogy of the precipitates in waters.

4. DISCUSION

Algunas posibilidades teóricas de combinar como sulfatos los elementos mayoritarios, tanto divalentes como trivalentes, son las siguientes:



siendo $R^{+3} = Al^{+3} Fe^{+3}$ y $R^{+2} = Fe^{+2}, Mg^{+2}, Zn^{+2}$

De hecho, y a excepción de la romboclasa, todo ellos aparecen con carácter natural y en cantidades variables tanto en las escombreras como en los depósitos de evaporación de las balsas.

El modelo que de forma simplificada, se puede aplicar a este proceso de precipitación debe tomar en consideración, al menos, tres factores diferentes: a) solubilidad de las fases precipitadas; b) relaciones estequiométricas de los sulfatos y c) concentraciones relativas de los elementos mayoritarios deducidas a partir del número de moles.

En relación con el primer factor, Pérez Sirvent *et al.* (1988) indican que en los sistemas experimentales entre parejas catiónicas de elementos trivalentes y divalentes, los sulfatos que aparecen en primer lugar son los de los elementos divalentes, debido a que su producto de solubilidad es más bajo. En los casos de parejas de elementos trivalentes, Al/Fe(III), el comportamiento no está bien determinado, pero parece observarse como tendencia más generalizada que los sulfatos de Fe(III) son los primeros en aparecer. Finalmente, en las distintas parejas de elementos divalentes, los comportamientos observados permiten establecer la secuencia Fe(II)-Mg-Zn con solubilidad creciente.

Las relaciones estequiométricas de mayor interés en los sulfatos considerados entre elementos trivalentes y divalentes corresponden especialmente a las de los grupos de la copiapita y halotrichita, respectivamente, cuyos valores se han indicado en el apartado anterior. En el caso de la copiapita también hay que considerar la relación entre elementos trivalentes cuyo valor es la unidad.

El tercer factor debe ser tratado considerando dos aspectos complementarios, de una parte las relaciones estequiométricas entre los cationes de las soluciones y de otra la concentración efectiva de los mismos, calculada como la razón entre los moles/litro de cada catión y la suma de los moles/litro de todos los cationes presentes. Ambas series de datos se resumen en la tabla IV.

Teniendo en cuenta todo lo anterior se puede establecer una secuencia de precipitación de sulfatos que está controlada por la composición química de cada una de las muestras de agua, pero que de manera sintética y bastante simplificada, se puede describir en dos etapas.

En la primera de ellas aparecen los minerales del grupo de la bianchita, estando controlada su precipitación por la concentración relativa de Zn y Mg (tabla 5), mientras que el Fe(II) no parece influir en esta precipitación, probablemente por la existencia de procesos de oxidación. Efectivamente, la aparición de sulfatos simples de elementos trivalentes, que ocurre de manera casi inmediata, está controlada por los contenidos totales de Fe y Al, respectivamente.

Esta etapa de cristalización provoca cambios en las relaciones estequiométricas entre cationes y condiciona la aparición de los sulfatos dobles. Los resultados experimentales indican que en las aguas estudiadas aparece halotrichita siempre que la relación molar Al/Fe(II) sea mayor que 2, de acuerdo con la teórica; mientras que la copiapita aparece siempre que la relación Σ trivalentes / Σ divalentes sea mayor que la unidad. En este caso tal relación inicial debe de modificarse por la precipitación previa de los sulfatos simples.

Así pues, la aparición de los sulfatos dobles como final de los procesos de cristalización está claramente condicionada por las relaciones iniciales de concentración de los cationes más importantes y la consecuente historia de precipitación. Es interesante destacar que estas secuencias de cristalización confirman, al menos en parte las propuestas por diferentes autores en diversos yacimientos de sulfuros y carbonos. Zodrow *et al.* (1979) dedujeron un esquema de evolución en la alteración de piritita en sedimentos carbonosos con Al y Mg en Cape Bretón (Canadá) indicando la presencia de tres grupos minerales: rozenita, halotrichita y melanterita, que interaccionan dando lugar a otros sulfatos hidratados cuyo producto final es el grupo

	$\frac{Al}{\Sigma(II)}$	$\frac{\Sigma(III)}{\Sigma(II)}$	$\frac{Fe(III)}{\Sigma(II)}$	$\frac{Al}{Fe(II)}$	$\frac{Al}{Fe(III)}$	$\frac{Zn}{\Sigma}$	$\frac{Mg}{\Sigma}$	$\frac{Fe(II)}{\Sigma}$
A-1	1,13	2,20	1,07	20,43	1,06	22	7	2
A-2	0,69	0,90	0,21	18,40	3,38	30	19	2
A-3	0,81	2,54	1,73	1,69	0,47	8	5	13
A-4	0,40	2,33	1,92	0,47	0,21	2	2	25
A-5	0,70	0,78	0,08	21,07	8,49	18	30	2
A-6	1,36	1,72	0,36	42,67	3,82	17	14	1
A-7	0,40	1,07	0,67	2,00	0,60	11	11	10
A-8	0,59	1,32	0,73	4,41	0,81	7	12	6

Tabla 5.—Relaciones molares de las aguas y concentraciones efectivas de los elementos divalentes.

Table 5.—Molar relationships of waters and effective concentrations of the divalent elements.

de la aluminocopiapita. Asimismo, Arana et al. (1988) realizan una generalización de las posibles etapas de formación de sulfatos y sugieren un esquema de evolución basado en una serie de reacciones que se producen de forma escalonada y cuyos productos finales son coquimbita, ha-trichita, copiapita y botriógeno.

El comportamiento de los elementos menores en este proceso puede seguirse a partir de los resultados de las correlaciones simples establecidas, siendo de especial interés analizar la evolución del As, Cd, Sn y Ge, que aparecen como los más abundantes. El comportamiento geoquímico observado parece indicar que As y Ge siguen las pautas del Fe, especialmente como Fe(III), mientras que Cd y Sn están sistemáticamente ligados al Zn y en menor escala al Al.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la DGICYT a través del proyecto coordinado PB86-0417-C02. Se agradece a los revisores anónimos de la revista sus críticos que contribuyeron a mejorar el trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- Arana, R. (1987): *Geología Ambiental del distrito minero de Mazarrón (Murcia)*. Consejería de Industria, Comercio y Turismo. Comunidad Autónoma. Reg. Murcia. 229 p. (Inédito).
- Arana, R., Ortiz González, R., Ruiz Gómez, J.M., Pérez Sirvent, C. y López-Aguayo, F. (1988): Mineralogía y quimismo de los vertidos de explotaciones mineras en el Cabezo de San Cristóbal (Mazarrón, Murcia). *Act. XXII Reun. Bien. R. Soc. Esp. Química, Murcia, Resumen de las Comunicaciones*, 64.
- Hueso, R. (1981): *Alteraciones supergénicas en Sierra Almagrera (Almería)*. Tesis Lic. Univ. Granada, 132 pp. (inedita).
- Kuliev, A. (1967): Zinc-copiapite from the thermal zone in the Peredovoi Ridge of western Kopet-Dag. *Izv. Akad. Nauk Turkm. SSR. Ser. Fiz-Tekh., Khim. Geol. Nauk*, 2, 122-125.
- Lebedeva, E.M., Levit, M.E. y Kaplin, V.T. (1968): Pollution and self-purification of water currents of the Mius River basin from impurities introduced by waters (spring-summer floods of 1966). *Gidrokhim. Mater.*, 47, 222-230.
- López-Aguayo, F. y Arana, R. (1987): Alteración supergénica de sulfuros en algunos yacimientos del SE de España. Nota Preliminar. *Estudios geol.*, 43, 117-125.
- López Aguayo, F. y Arana, R. (1991): Las etapas finales de la alteración supergénica de sulfuros. In: *Yacimientos Minerales de España*. Colección "Nuevas Tendencias". C.S.I.C., Madrid. En prensa.
- Mali, N. y Veselic, M. (1989): Determination of the origin of mine waters from Velenje mine on the basis of their chemical composition. *Geol. Zavod. Ljubljana. Rud.-Metal. Zb.*, 36,2, 383-394.
- Matlak, E.S., Galenko, N.V., Kochegarova, L.V. y Rudakova, I.Yu. (1984): Chemical composition of water in deep mines of the Donetts basin. *Razrab. Mestorozhd. Polezn. Iskop. (Kiev)*, 69, 88-91.
- Mikov, A.D. (1976): Chemical composition of the mine waters of the Kuznetsk Alatau gold ore deposits. *Izv. Tomsk. Politekh. Inst.*, 236, 72-78.
- Ortiz González, R. (1991): *Quimismo de los productos de alteración supergénica en el distrito minero de Mazarrón (Murcia)*. Tesis Univ. Murcia, 466 p.
- Pasechnyi, V.G. (1987): Effect on mine water discharge on the chemical composition of groundwaters in the Bucha-Kiev formations. *Ugol' Ukr.*, 6, 35-36.
- Pérez Sirvent, C., Arana, R. y López-Aguayo, F. (1988): Sistemas binarios experimentales de sulfatos solubles: Fe(II), Fe(III), Al, Mg, Zn. *Act. XXII Reun. Bien. R. Soc. Esp. Quim.*, Murcia, Resumen de las Comunicaciones, 61.
- Pérez Sirvent, C., Ortiz González, R., Arana, R. y López-Aguayo, F. (1990): Aguas ácidas de lixiviación natural en yacimientos del sureste de España: Quimismo y mineralogía de las fases disueltas. *XXIII Reunión Bienal de la R.S.E.Q., Salamanca*. Resumen de las Comunicaciones, p. 135.
- Solyakov, I.P. y Petrusha, V.Ya. (1974): Chemical composition and properties of mine waters at deep horizons. *Gidrogeol. Inzh. Geol. Glibokikh Gorizontiv Donbasu*, 105-117; 159-160.
- Troneva, E.A. (1984): Some characteristics of the formation of mine water chemical composition in working sulfide deposits. *Deposited Doc. VINITI 4879-84*, 73-79.
- Yushkin, N.P. (1984): Mineralogy of Pai-Khoi copiapite. *Akad. Nauk. SSSR Komi Fil, Inst. Geol.*, 45, 79-86.
- Zodrow, E.L., Wilshire, J. y McCandlish, K. (1978): Hydrated sulfates in the Sidney coalfield, Cape Breton, Nova Scotia. II. Pyrite and its alteration products. *Can. Mineral.*, 17, 63-70.
- Zodrow, E.L. (1980): Hydrated sulfates from Sidney coalfield, Cape Breton Island, Nova Scotia, Canada: the copiapite group. *Amer. Mineral.*, 65, 961-966.

Recibido el 10 de enero de 1992
Aceptado el 26 de junio de 1992