



## Precipitados de hierro en medios sulfato-ácidos que resultan de la alteración de anfibolitas ricas en sulfuros

### Iron precipitates in sulfate-acid environments resulting from weathering of sulphide rich amphibolites

BARRAL SILVA, M. T.

Los precipitados formados a partir de drenajes ácidos de dos explotaciones de anfibolitas ricas en pirita están constituidos mayoritariamente por el sulfato básico férrico jarosita, identificándose también sulfatos complejos de varios metales, yeso (en períodos secos) y óxidos de hierro de bajo grado de orden.

El origen de los óxidos de hierro puede ser la oxidación e hidrólisis del  $Fe^{+2}$  liberado en la disolución de la pirita, o también la hidrólisis de la jarosita por elevación del pH, lo que puede ocurrir en épocas de mayor dilución de las aguas. Su evolución hacia formas cristalinas puede haber sido impedida por la elevada concentración de sulfatos en estas aguas.

Por el contrario la goethita es muy abundante en la zona de oxidación de estas anfibolitas, donde su existencia se justificaría por lavado de sulfatos que acompaña a una alteración más paulatina.

**Palabras clave:** hierro, drenajes ácidos de mina, jarosita.

The basic iron sulfate jarosite is the main constituent of the precipitates formed from an acid mine drainage of pyrite rich amphibolite; complex sulfates, gypsum (in dry periods) and poorly crystallized iron oxides are also identified.

Oxidation and hydrolysis of  $Fe^{+2}$  released upon pyrite dissolution, together with hydrolysis of jarosite as pH raises, can originate the iron precipitates. Its evolution towards more crystalline forms may have been hindered by the high concentration of sulfate in water.

On the contrary, goethite is very common in the oxidation zone of these amphibolites and its presence is justified by sulfate leaching simultaneous to a more gradual weathering.

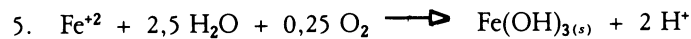
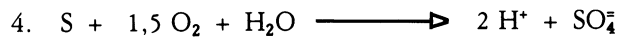
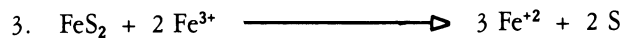
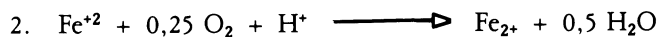
**Key words:** iron, acid mine drainage, jarosite.

## INTRODUCCION

Cuando materiales que contienen sulfuros de hierro son expuestos en la superficie por la actividad humana, tanto agrícola (desecación de marjales) como minera (extracción de carbón o explotación de menas sulfuradas), la oxidación de estos sulfuros, principalmente pirita, confiere una fuerte

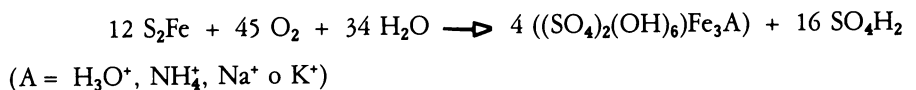
acidez a los suelos (suelos sulfato-ácidos) y en mayor medida a las aguas superficiales, menos tamponadas, constituyendo los «drenajes ácidos de minas» de graves efectos ambientales.

El proceso general de esta oxidación puede ser descrito por la siguiente secuencia de reacciones (VUORINEN *et al.*, 1983):



Se considera que la reacción (2) controla la velocidad de la disolución del sulfuro de hierro, debido a la lentitud de la oxidación abiótica del  $\text{Fe}^{2+}$  a pH bajo (SINGER y STUMM, 1970). En presencia de bacterias quimioautótrofas acidófilas oxidantes del hierro, comunmente del género Thiobaci-

llus, la velocidad de oxidación se acelera 5 a 6 veces sobre la que se alcanza en condiciones abióticas (NORDSTROM, 1982). La oxidación microbiológica de la pirita produce directamente sulfatos básicos de hierro, y puede ser representada por la ecuación:



El interés de los investigadores se ha centrado principalmente en los problemas de acidez, y menos estudios se han hecho sobre los productos precipitados (BRADY, 1982; WAGNER *et al.*, 1982; Van BREENEN, 1976), constituídos esencialmente

por jarosita y óxidos de hierro de baja cristalinidad.

El propósito de este estudio es caracterizar los productos que resultan de la oxidación de sulfuros de hierro contenidos en rocas anfibolíticas de las proximidades de Santiago de Compostela.

## MATERIAL

Las muestras estudiadas corresponden a dos explotaciones de rocas anfibólicas en las localidades de A Sionlla y Fornás. En ambos casos se trata de materiales precámbricos de naturaleza metabásica (esquistos anfibólicos y anfibolitas) pertenecientes al Dominio de Ordenes y que contienen diversos sulfuros de hierro (pirrotina, piritita y calcopiritita).

*Muestras A Sionlla:* Se trata de una cantera cuyo talud es lavado por las aguas de escorrentía que se acumulan en su base formando una o varias lagunas estacionales en las que se concentran los productos de la alternación de las anfibolitas, en particular de los sulfuros que contienen. Las variaciones de la pluviosidad modifican el grado de dilución de las aguas y cambia la naturaleza de los productos que pueden precipitar. Así, en período invernal se observan precipitados con aspecto de láminas delgadas coriáceas de color ocre, y otros esponjosos y de color pardo o amarillento que forman revestimientos sobre gravas y piedras. En período estival las lagunas se secan y en su fondo se observa un precipitado amarillo pulverulento mientras que en los antiguos márgenes aparecen precipitados blanquecinos e igualmente pulverulentos. La descripción de las muestras se presenta en la tabla I.

*Muestras Fornás:* Corresponden al gossan o montera de oxidación de anfibolitas ricas en sulfuros de hierro, explotadas para la obtención de estos materiales. La actividad minera favorece la oxidación rápida de los componentes sulfurados con la consiguiente acidificación de las aguas de drenaje. Las muestras analizadas son unos materiales pardo-oscuros, muy esponjosos, que originariamente resultan de la oxidación de las anfibolitas cerca de la superficie y luego han sido removidas por los trabajos de extracción, constituyendo una parte importante de las escombreras.

## MÉTODOS

—*Análisis de aguas:* Residuo seco, conductividad, materia orgánica, sulfatos solubles, hierro ferroso y total, y otros metales, según BLACK (1965).

—*Análisis químico de los precipitados:* Fe y S totales por Fluorescencia de Rayos X; extracciones selectivas de las formas de hierro empleando los reactivos ditionito-citrato-bicarbonato (MEHRA y JACKSON, 1960) y ácido oxálico-oxalato amónico pH 3,0 (BLAKEMORE, 1981).

—*Análisis mineralógico:* Difracción de rayos X para identificación de especies minerales, cálculo del tamaño medio de partícula (KLUG y ALEXANDER, 1974) y estimación de la sustitución aluminosa en la goethita (SCHULZE, 1984). Análisis térmico diferencial, en atmósfera de aire, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Espectroscopía infrarroja, utilizando muestras en pastilla por prensado con BrK.

## RESULTADOS

### A) Muestras A Sionlla:

#### *Características de las aguas de drenaje*

En la tabla II se presentan algunos parámetros de las aguas acumuladas en la base de la cantera de A Sionlla, analizada a finales de invierno tras un período de lluvias abundantes. La característica más relevante es su extremada acidez (pH 2,7), por tanto dentro del intervalo 2,0-3,5 comunmente citado para los drenajes ácidos de mina (FENCHEL y BALCKBURN, 1979). Otras medidas efectuadas en período estival en que el volumen de la laguna se había reducido considerablemente mostraron (Fig. 1) valor de pH entre 2,0 y 2,7 y Eh entre 578 y 628 mV. Este bajo valor del pH contrasta con los elevados contenidos de Ca y Mg, lo que evidencia la gran capacidad generadora de acidez de este sistema que no puede ser

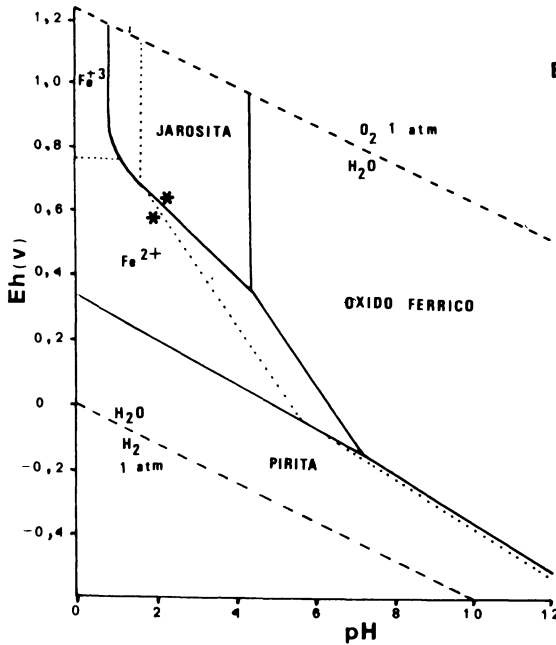


Fig. 1

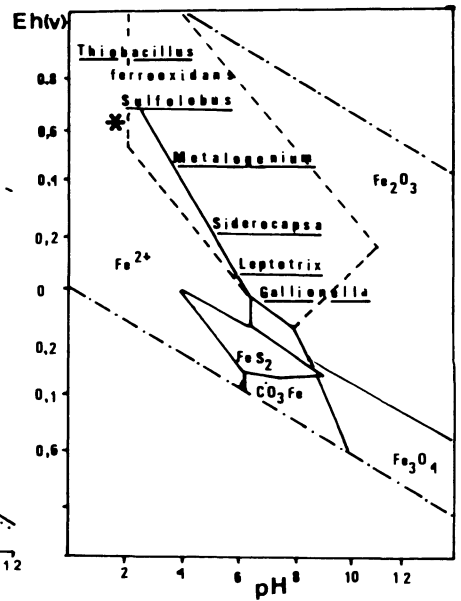


Fig. 2

Fig. 1. Diagrama Eh-pH con los campos de estabilidad de pirita, óxido férrico y jarosita (25 °C, 1 atm.,  $(\text{Fe}) = 10^{-4}$ ,  $(\text{SO}_4^{4-} = 5 \times 10^{-3} (\text{K}^+) = 5 \times 10^{-4})$  (Según Van BREEMEN, 1976). Los símbolos representan valores medidos en el agua de drenaje de A Sionlla.

Fig. 2. Principales tipos de bacterias oxidantes del hierro en relación a las condiciones Eh-pH del medio (Según GRANT; W. D. y LONG, P. E. (1985). Environmental Microbiology. En: The Handbook of environmental Chemistry, vol. I. D. O. Hurtinger (Ed.). Springer Verlag. Germany.

neutralizada por los cationes liberados en la alteración de la anfíbolita.

El ambiente es pues muy ácido y oxidante; estas condiciones de Eh y pH son adecuadas para el crecimiento de bacterias quimioautótrofas oxidantes del hierro de los géneros *Thiobacillus* y *Sulfobolus* (Fig. 2). Colonias de estos microorganismos son probablemente responsables de las pátinas irisadas que se observan en la superficie del agua.

En cuanto al hierro, se aprecia una considerable diferencia entre el hierro total de la muestra original y de la filtrada por membrana de  $0,45 \mu\text{m}$ , lo que pone en evidencia la existencia de abundante hierro particulado en suspensión. A su vez en la muestra

filtrada se determinó el  $\text{Fe}^{+2}$  disuelto por colorimetría del complejo rojo formado con 2,2' bipyridilo; el hierro disuelto total se determinó por el mismo procedimiento después de añadir un agente reductor (clorhidrato de hidroxilamina). En ambos casos se obtuvieron valores similares y muy inferiores a los del hierro total determinado por espectrometría de absorción atómica (Tabla II). Por lo tanto el  $\text{Fe}^{+3}$  no parece tener una presencia significativa en disolución, lo que se corresponde con las condiciones de Eh-pH medidas (Fig. 1). Por lo tanto la amplia diferencia entre el Fe total y el  $\text{Fe}^{+2}$  puede corresponder a hierro coloidal. Una especiación de hierro similar a ésta encontraron HILTUNEN *et al.* (1981), realizando la oxi-

dación de pirita por *Thiobacillus* en laboratorio, detectando cantidades menores de Fe<sup>+2</sup> en los lixiviados pero cantidades muy elevadas de Fe total que fue asignado por dichos autores a hierro finamente disperso (coloidal) o quelatado por materia orgánica.

Las aguas contienen también abundante sulfato y aluminio en disolución, así como metales pesados que provienen de la disolución de sulfuros.

*Naturaleza de los precipitados*

En las muestras de invierno únicamente se identifican sulfatos de muy baja solubilidad (jarosita) y óxidos amorfos de hierro (Tabla III).

En nuestras muestras la jarosita se identifica en DRX por sus reflexiones a 5,94-5, 09-3, 11-3, 08-2.54 y 2,99 Å (Fig. 3). Observada con el microscopio electrónico de barrido se presenta como cristales agregados en formas arracimadas (Fotos B y C). Los diagramas de ATD (Fig. 4) presen-

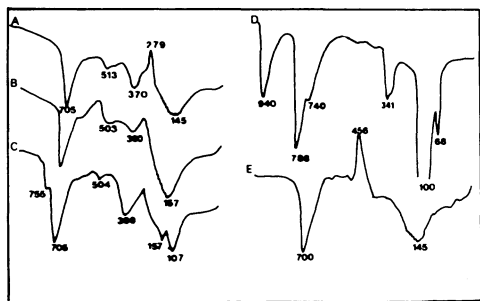


Fig. 4. Diagramas de ATD de las muestras: A) Sionlla 7, B) Sionlla 8 > 50 um, D) Sionlla 10, E) Sionlla 3.

tan sendos efectos endotermos a 360 y 705°C, que corresponden a una deshidratación, que ocurriría entre 300-400°C, y a una desulfurización que se puede producir dentro de un amplio intervalo desde 560 a 930°C (Van BREEMEN, 1976). Además, aparece en nuestras muestras un efecto endotermo entre 140-150°C producido por pérdida de agua adsorbida. En algún caso

(muestra 3) se observa una señal exoterma a 456°C, atribuible a la oxidación de la pirita. En la figura 5 se observa un espectro IR

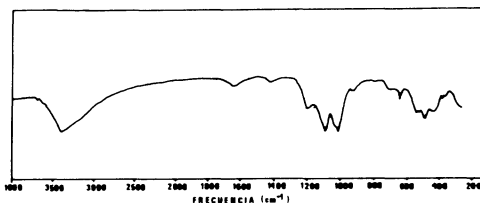


Fig. 5. Espectro de infrarrojos de la muestra 7 constituida mayoritariamente por jarosita.

representativo de las muestras en las que se identificó jarosita. Las bandas de absorción coinciden con las indicadas por Van der MAREL y BEUTELSPACHER (1976) para este mineral y corresponden a las vibraciones fundamentales del grupo (SO<sub>4</sub>) de la jarosita a 1200, 1090, 1010, 470 y 430 cm<sup>-1</sup>, además de las vibraciones de los OH del agua adsorbida (vibración de tensión a 3400 cm<sup>-1</sup> y de deformación a 1640 cm<sup>-1</sup>).

En las muestras de verano, al desecarse la laguna, se identifica yeso en los precipitados que aparecen en los antiguos márgenes. Al igual que en las muestras de invierno, la jarosita es el precipitado más abundante, identificándose también pisanita (sulfato complejo de Fe, Cu y Zn) que produce señales muy características en ATD (Fig. 6).

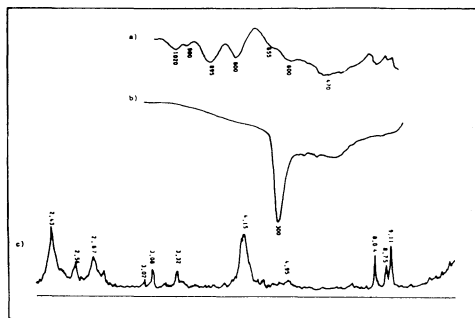


Fig. 6. Espectro de infrarrojos, diagrama de ATD y difractograma de RX de la muestra Fornás-1.

En este diagrama los tres primeros efectos endotermos (a 66, 100 y 341°C) correspon-

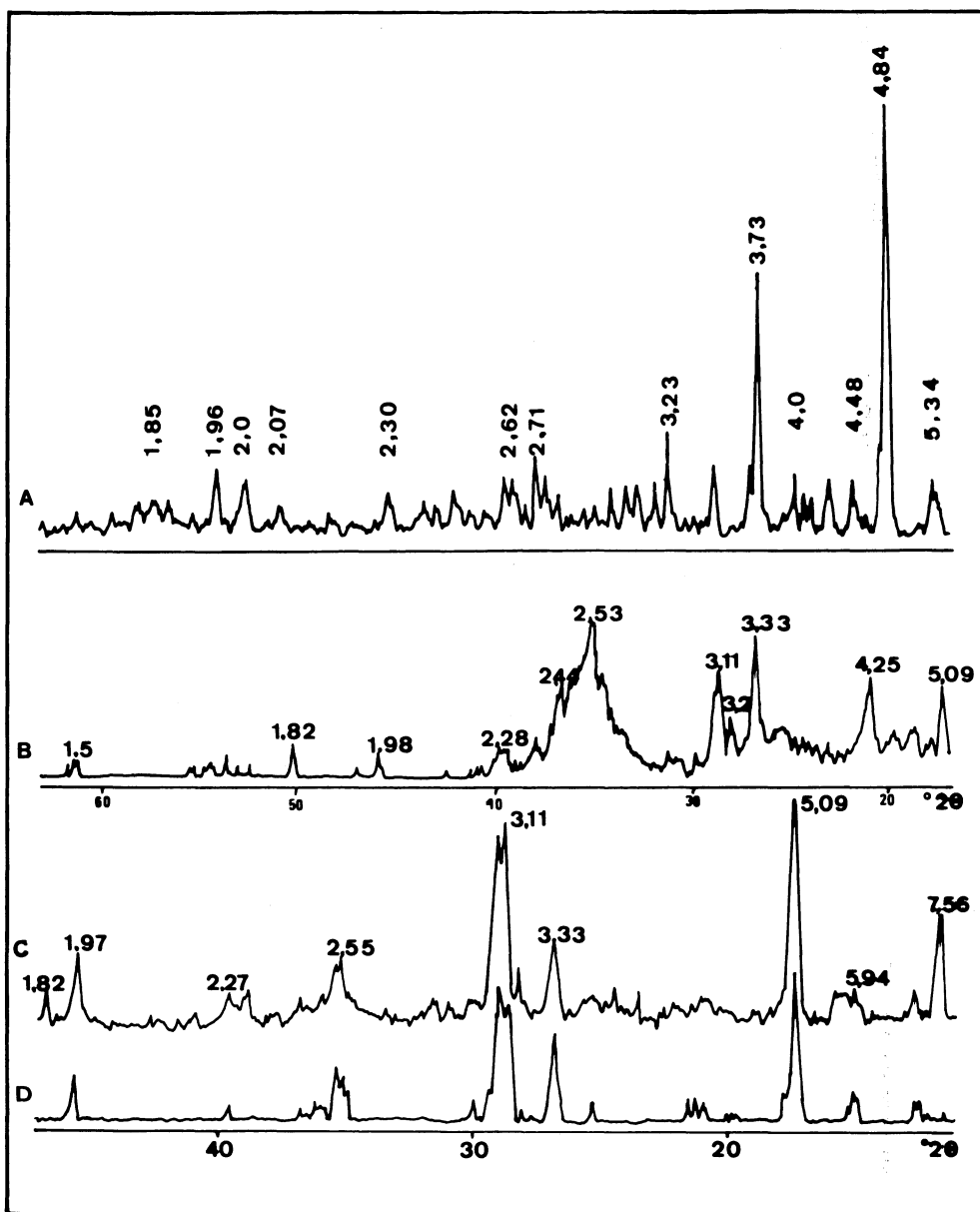


Fig. 3. Difractogramas de RX de las muestras:

- a) Sionlla 10, con pisanita  $[(\text{SO}_4)_2(\text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zn}) \cdot 7 \text{H}_2\text{O}]$ .
- b) Sionlla 11, con formas criptocristalinas de hierro.
- c) Sionlla 8  $< 50\mu\text{m}$ , con abundante jarosita y algo de yeso.
- d) Sionlla 7, con predominio de la jarosita.

den a una deshidratación progresiva que comienza a baja temperatura porque los sulfatos nativos de metales pesados pierden agua con facilidad (TODOR, 1976); otros tres efectos endotermos (a 739, 788 y 939°C) se producen por sendas desulfuraciones que afectan sucesivamente a los sulfatos de los tres metales. Una de las muestras presentó en DRX todas las reflexiones características del carbonato de hierro siderita, cuya existencia no resulta fácilmente explicable ya que este mineral es incompatible con el ambiente general ácido y oxidante.

En la tabla IV se presentan los *datos analíticos* de algunas muestras representativas:

La muestra 7, que contiene abundante jarosita según se deduce por DRX y espectroscopía IR, presenta una relación  $SO_4/Fe$  de 1.2, muy próxima al valor teórico de 1.5 para este mineral. La relación  $Fe_{DCB}/Fe_{total}$  es de 0.82 y su solubilidad en oxálico-oxalato es también elevada ( $Fe_{OX}/Fe_{DCB} = 0.77$ ); esto último suele atribuirse a la presencia de formas amorfas o criptocristalinas de hierro, siendo la jarosita, según WILLETT y WALKER (1982), muy poco soluble en este extractante aunque totalmente soluble en DCB. En los difractogramas de esta muestra se pueden apreciar dos ligeras elevaciones del fondo de radiación alrededor de 2,5 y 1,5 Å, que deben de corresponder a una forma de hierro de bajo grado de orden que sería responsable de la elevada solubilidad en oxálico de la muestra.

El análisis de la muestra 10 conteniendo pisanita ofrece una relación  $SO_4/Fe$  de 2.9 que coincide con la teórica de este mineral (3.0); es un 80 % soluble en DCB y la relación  $Fe_{OX}/Fe_{DCB}$  es del 0.81. En este caso tanto el color blanco de la muestra como el análisis mineralógico indican ausencia de hierro amorfo, por lo que la pisanita parece ser bastante soluble en oxálico.

Por último la muestra 11, constituida mayoritariamente por óxidos de hierro de baja cristalinidad, resulta ser totalmente so-

luble en oxálico, tal como es característico de estas formas de hierro.

#### B) Muestras Fornás:

Las muestras de la zona superior de oxidación recogidas en Fornás contrastan con los resultados de A Sionlla referidos anteriormente. En este caso el hierro se encuentra mayoritariamente en forma de óxidos cristalinos según se deduce de la elevada solubilidad en DCB y muy escasa en oxálico-oxalato (Tabla V). Las muestras Fornás sólo contienen alrededor de un 2 % de S total aunque en DRX presentan pequeñas reflexiones a 9.11-8.75-8.04 y 3.68 Å que pueden ser atribuidas a sulfatos básicos de hierro y se observan aún trazas de piritita en una de las muestras. Sin embargo el mineral mayoritario es el oxihidróxido de hierro goethita, que presenta en DRX todas sus reflexiones características con gran nitidez, en ATD un efecto endotermo agudo y amplio a 300°C, y en IR las bandas de absorción a 895, 808 y 470  $cm^{-1}$  características de este mineral (Fig. 6).

Estas goethitas presentan un pequeño porcentaje de sustitución aluminosa (2,8-3,4 % molar de Al) según se deduce tanto del análisis químico como del desplazamiento de sus líneas de difracción de RX. La cristalinidad de la goethita es relativamente baja, con un tamaño promedio de cristal de 259 y 242 nm en las dos muestras estudiadas. Así mismo, de la semejanza de tamaños en dirección perpendicular a los planos (111), (110) y (130) se deduce que su forma es aproximadamente isodiamétrica.

## DISCUSION Y CONCLUSIONES

La jarosita es siempre el precipitado más conspicuo de los medios sulfato-ácidos (Van BREEMEN, 1982) y posee un color amarillo claro muy característico (2,5-5Y, 8/3-8/6). Las muestras analizadas presentan un color

más pardo, que es el que suelen presentar las jarositas parcialmente hidrolizadas.

De acuerdo con relaciones de estabilidad teóricas (Van BREEMEN, 1976) la jarosita se forma únicamente en medios ácidos (pH de 2 a 4) y oxidantes ( $Eh > 400mV$ ); precipita lentamente, incluso en condiciones de elevada sobresaturación, y esto suele ocurrir preferentemente sobre superficies sólidas, en general en asociación con thiobaccillii (IVARSON, 1973).

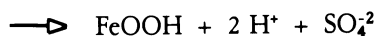
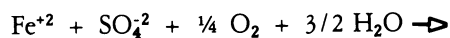
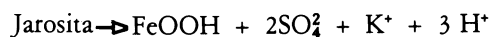
Las relaciones de estabilidad para jarosita, pirita, óxido férrico y especies disueltas de hierro y azufre (Fig. 1) muestran que la pirita es estable en un amplio rango de pH pero sólo en condiciones reductoras, mientras que la jarosita está limitada a condiciones ácidas y fuertemente oxidantes, y el óxido férrico aparece en un amplio rango de Eh y pH superior a 4.

Aunque la asociación pirita-jarosita es inestable, ambos minerales se encontraron juntos en alguna de las muestras, lo que también fue observado por CLARK *et al.* (1961). Según Van BREEMEN (1976), la presencia de jarosita íntimamente asociada con pirita estaría justificada por una «oxidación rápida en condiciones algo áridas», lo que correspondería con la desecación temporal que frecuentemente experimentan los precipitados.

Se observa también en el diagrama Eh-pH que cuando el pH se eleva lo que puede ocurrir por dilución, y el medio es oxidante, la jarosita es inestable y se transforma en óxido de hierro; sin embargo esta transformación es muy lenta debido a su baja solubilidad, y jarosita metaestable puede persistir fuera de su campo de estabilidad (BROWN, 1971).

Los óxidos de hierro podrían originarse, pues, por hidrólisis de la jarosita, aunque también pueden transformarse por oxidación e hidrólisis del  $Fe^{+3}$  disuelto (BREEMEN, 1973). Ambas reacciones generan

acidez y pueden ser representadas por las siguientes ecuaciones:



En las muestras analizadas sólo se encuentran óxidos de hierro de bajo grado de orden cuya asignación, bien a ferrihidrita bien a feroxihita, se complica por la coincidencia de la reflexión a  $1,97 \text{ \AA}$ , exclusiva de ferrihidrita, con uno de los picos de jarosita. Similarmente, NORDSTROM (1982) observó precipitados ricos en hierro de baja cristalinidad, que resultan de la oxidación de pirita en suelos, sedimentos, carbones y depósitos metálicos. Sin embargo, Van BREEMEN (1976) ha observado formas cristalinas de hierro tales como goethita y trazas de hematita, en suelos sulfato-ácidos. BRADY *et al.* (1986), quienes identificaron tanto goethita como compuestos de baja cristalinidad de tipo ferrihidrita en precipitados de drenajes ácidos de mina, encontraron en ensayos de laboratorio que la concentración de sulfato tenía una influencia marcada en el tipo y proporción del óxido final. En dicha experiencia, la hidrólisis rápida de Fe en ausencia de sulfato producía ferrihidrita; si se añadía sulfato a la disolución en una proporción  $\text{SO}_4 < 0,5$  se favorecía la formación de goethita frente a la ferrihidrita, pero cuando esta relación era superior a 1,5 la formación de goethita era completamente inhibida y los precipitados mostraban las características de ferrihidrita y feroxihita. El mecanismo sugerido para explicar este efecto inhibitorio parece ser la competición entre aniones sulfato e hidroxilo por los sitios de adsorción superficial, inhibiendo así las reacciones de olación y oxalación que dan lugar a la formación y crecimiento de los cristales de goethita a partir del  $Fe^{+3}$  en disolución (STUMM y MORGAN, 1981).



Puesto que la relación  $\text{SO}_4/\text{Fe}$  de los drenajes ácidos de A Sionlla supera este valor de 1.5, de acuerdo con las anteriores interpretaciones ello podría explicar la baja cristalinidad de los precipitados de hierro formados en estas aguas. Así mismo, estos drenajes contienen abundantes metales de transición que poseen también un efecto inhibitorio de la cristalización de los compuestos amorfos de hierro (NALOVIC, 1977).

En cambio, la presencia de goethita en las muestras de Fornás se justifica por unas

condiciones de formación que difieren considerablemente de las que rigen en la precipitación de sulfatos y óxidos de hierro en las aguas ácidas de drenaje de A Sionlla. En la zona superior de oxidación de las anfibolitas se produce una paulatina alteración y un progresivo lavado que favorece la eliminación de los sulfatos solubles; de este modo la baja concentración de sulfatos existente no llegaría a ejercer un efecto inhibitorio sobre la formación de goethita e incluso favorecería su cristalización.

## BIBLIOGRAFIA

- BLACK, C. D. (1965). Methods of soil analysis. Part II: Chemical and microbiological properties. *Am. Soc. Am. Soc. Agron. Inc.* Madison, USA.
- BLAKEMORE (1981). Methods for chemical analysis of soils. *New Zealand Soil Bur. Sci. Rep.* 10A. 1981-2. <sup>a</sup> rev.
- BRADY, K. (1982). Iron precipitates from acid coal mine drainage in southeastern Ohio: origin, occurrence and regional significance. *Pb. D. Thesis, Ohio State Univ.*, Columbus, Ohio, 181 pp.
- BRADY, K., BIGHAM, J. M., JAYNES, W. F., LOGAN, T. J. (1986). Influence of sulfate on Fe-oxide formation: comparisons with a stream receiving acid mine drainage. *Clays and Clay Min.*, 34 (3), 266-274.
- BREEMEN, N. van (1973). Soil forming processes in acid sulfate soils. In: Acid sulfate soils. H. Dost (Ed.). ILRI Publ. 18, vol. 1, 66-131. *Inst. Land Reclam. Improv.* Wageningen.
- BREEMEN, N. van (1976). Genesis and solution chemistry of acid sulfate soils in Thailand. *Agric. Res. Rep.* 848, 263 pp. PUDOC, Wageningen.
- BREEMEN, N. van (1982). Genesis, morphology and classification of acid sulfate soils in coastal plains. In: Acid sulfate weathering. Kittrick, J. A., Fanning, D. S., Hossner, L. R. (Eds.). *Soil Sci. Soc. Amer.*, Madison, Wis.
- BROWN, J. B. (1971). Jarosite-goethite stabilities at 25°C, 1 atm. *Min. Dep.* 6, 245-252.
- CLARK, J. S., GOBIN, C. A., SPROUT, P. N. (1961). Yellow mottles in some poorly drained soils of Lower Frazer Valley, B. Columbia. *Can. J. Soil. Sci.*, 41, 218-227.
- FENCHEL, T., BLACKBURN, T. H. (1979). Bacteria and Mineral Cycling. *Academic Press*, New York, 142-144.
- HILTUNEN, P., VOURINEN, A., REHTIJARVI, P., TUOVINEN, O. H. (1981). Bacterial pyrite oxidation: release of iron and scanning electron microscopic observations. *Hydrometallurgy*, 7, 147-157.
- IVARSON, K. C. (1973). Microbiological formation of basic ferric sulfates. *Can. Jour. Soil. Sci.*, 53, 315-323.
- KLUG, H. P., ALEXANDER, L. E. (1974). X-Ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. *Wiley*. New York, 966 pp.
- MAREL, H. W. van; BEUTELSPACHER, H. (1976). Atlas of Infrared Spectroscopy of clay minerals and their admixtures. 396 pp. *Elsevier Sci. Publ. Comp.* Amsterdam.
- MEHRA, O. P., JACKSON, M. L. (1980). Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Min.* Proc. 7th Conf. Natl. Acad. Sci. Natl. Res. Council Publ. Washington.
- NALOVIC, L. (1977). Recherches géochimiques sur les éléments de transition dans les sols. *Trav. et Doc. ORSTOM*, n.° 66.
- NORDSTROM, D. K. (1982). Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. In: Acid Sulfate Weathering. J. A. Kittrick, D. S. Fanning; L. R. Hossner (eds.). *Soil Sci. Soc. Amer.* Madison, Wisc., 37-56.
- SCHULZE, D. G. (1984). The influence of aluminium in iron oxides. VIII. Unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them. *Clays and Clay Min.*, 32 (1), 36-44.
- SINGER, P. C., STUMM, W. (1970). Acid mine drainage: the rate determining step. *Science*, 197, 1121-1123.
- STUMM, W., MORGAN, J. J. (1981). Aquatic Chemistry, 2nd Ed., *Ed. Wiley*, New York, 780 pp.
- TODOR, D. N. (1976). Thermal Analysis of Minerals. 256 pp. *Abacus Press*, Kent, England.
- VOURINEN, A., HILTUNEN, P., HSU, J. C., TUOVINEN, O. H. (1983). Solubilization and speciation of iron pyrite oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Geomicrobiol. Jour.*, 3, 95-120.
- WAGNER, D. P., FANNING, D. S., FOSS, J. E., PATTERSON, M. S., SNOW, P. A. (1982). Morphological and mineralogical features related to sulfide oxidation under natural and disturbed surfaces in Maryland. In: Acid sulfate weathering, 109-125. *Soil Sci. Soc. Amer.*
- WILLETT, I. R., WALKER, P. H. (1982). Soil morphology and distribution of iron and sulfur fractions in a coastal flood toposequence. *Aust. J. Soil Res.*, 20, 283-294.

**TABLA I. Descripción de las muestras estudiadas (SIONLLA).**

Muestra	Localización	Características
<u>Invierno</u>		
Sionlla-1	Cursos de agua que alimentan la laguna	Precipitado esponjoso, borde superior ondulado. Pardo amarillento 10YR5/8 ,(muestra molida), mas oscuro en superficie .
Sionlla-2	Borde de laguna	Costra delgada coriácea . Pardo amarillento 10YR5/8 (2-1);Pardo amarillento 10YR5/6 (2-2)
Sionlla-3	"	Precipitado de 1-2 mm de espesor y escasa consistencia. Pardo amarillento 10YR5/8 (3-1) , amarillo parduzco 10YR6/6 (3-2) .
Sionlla-4	"	Costras de aproximadamente 5 mm de grosor, su superficie irregular, más oscuras en la parte superior. Pardo amarillento 10YR5/8 (4-1) , amarillo parduzco 10YR6/6 (4-2) .
Sionlla-5	"	Precipitado esponjoso. Pardo fuerte 7,5YR5/8 (5-1). Pardo amarillento 10YR5/8 (5-2).
Sionlla-6	"	Precipitado esponjoso, seleccionando las partes mas endurecidas y de color mas pardo . Pardo fuerte 7,5YR5/8
<u>Verano</u>		
Sionlla-7	Fondo de secado de la laguna	Precipitado terroso. Pardo fuerte 7,5YR5/8
Sionlla-8	"	Precipitado esponjoso. Pardo fuerte 7,5YR5/8
Sionlla-9	Borde antiguo de la laguna	Costras delgadas consistentes, coriáceas, superficie superior blanquecina, e inferior amarillo parduzca. Amarillo parduzco 10YR6/6
Sionlla-10	"	Precipitado blanquecino pulverulento. Blanco 5Y8/2
Sionlla-11	"	Costra delgada. Amarillo rojizo 7,5YR6/8
Sionlla-12	"	Costra delgada cementando gravas . Amarillo 10 YR 7/8 .

TABLA II. Análisis del agua de drenaje de la cantera de A Sionlla.

(muestra natural)										
pH	Mat.Org. meq/l MnO <sub>4</sub> K	Fe total gr/l	SO <sub>4</sub> gr/l	Res.seco gr/l	Conductividad (25°)mmhos/cm					
2,7	23,5	2,3	7,0	17,2	12,84					
(muestra filtrada 0,45 um) (mgr/l)										
Fe total	Fe(II)	Al	Si	Na	K	Ca	Mg	Zn	Cu	Mn
1650	54	250	50	10,5	1,5	180	390	33	3,1	71

TABLA III. Composición mineralógica de los precipitados de A Sionlla.

Muestra	Jarosita	Amorfos hierro	Pirita	Cuarzo	Feld.	Mica	Filo. 1:1	Otros
1	++	+	tr	+++	++++	tr	+	-
2	++++	tr	+	+++	-	+	+	-
3	+++	tr	tr	++	+	tr	tr	(tremolita)tr
4	+	tr	tr	+++	+++	+	+	-
5	+	+	-	+++	+++	tr	-	-
6	tr	+	tr	+++	+++	+	tr	-
7	++++	tr	-	-	-	-	-	-
8'50um	++++	-	-	+	-	tr	tr	(yeso) +
8>50um	+++	+	-	+	+	+	+	-
9	++	-	-	++++	+++	+	tr	(clorita)tr
10	-	-	-	-	-	-	-	(pisanita)++++
11	+	++++	-	+	-	-	-	-
12	-	-	-	-	-	-	-	(siderita)++++
Muy abundante (> 50%)	++++				Ocasional (3-10%)	+		
Abundante (30-50%)	+++				Trazas (< 3%)	tr		
Frecuente (10-30%)	++							

**TABLA IV. Análisis químico de algunas muestras representativas de los precipitados en las aguas de drenaje de A Sionlla.**

Muestra	S total %	Fe total %	FeDCB %	FeOX %	MnDCB ppm	MnOX ppm
7	12,4	30,0	24,5	18,8	1050	420
10	13,0	13,5	10,8	8,8	14000	1030
11	-	-	38,0	37,5	600	230

**TABLA V. Datos analíticos de las muestras de Fornás.**

Muestra	Fe %			Fe <sub>DCB</sub> /Fe <sub>TOT</sub>	Fe <sub>OX</sub> /Fe <sub>DCB</sub>	S <sub>TOT</sub> %	C <sub>TOT</sub> %
	TOT	DCB	OX				
Fornás-1	40,40	39,78	0,50	0,98	0,01	2,1	0,51
Fornás-2	38,20	37,96	1,08	0,99	0,03	2,0	0,62

Muestra	Al %			NaOH	Si %		Mn %	
	TOT	DCB	OX		DCB	OX	DCB	OX
Fornás-1	2,42	0,59	0,06	0,20	2,5	0	0,03	0,02
Fornás-2	1,40	0,83	0,10	0,09	2,1	0,04	0,03	0,02

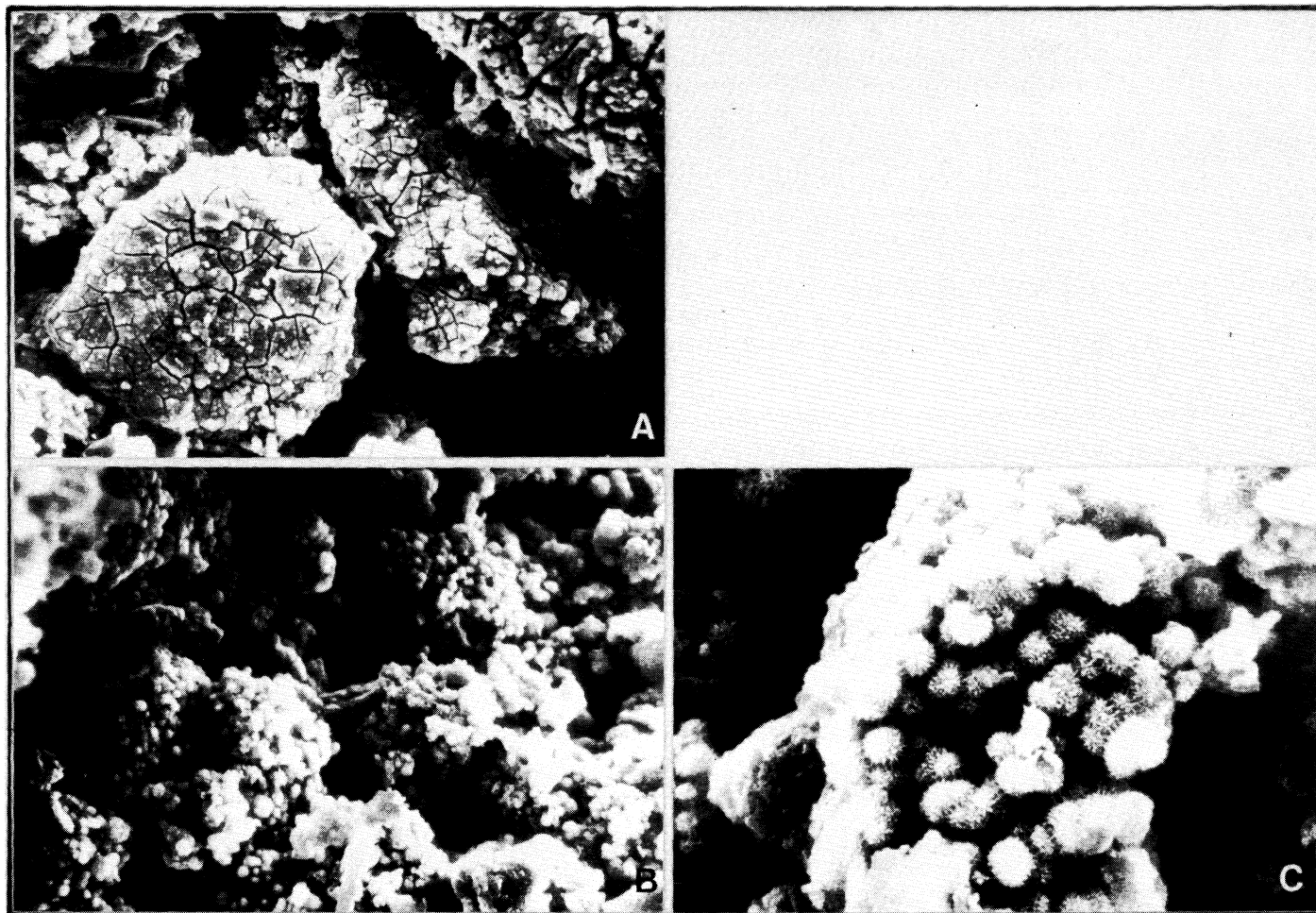


Foto A. Precipitados amorfos de hierro dentro de un precipitado constituido mayoritariamente por sulfatos de hierro (x750). Foto B. Cristales de jarosita en formas arracimadas (x1500). Foto C. Detalle de los cristales de jarosita (x5000).