



## Composición de la disolución de suelos de la escombrera de la mina Puentes (A Coruña) en proceso de restauración ambiental

### Composition of soil solution in the Puentes coal mine dump (NW Spain) during its reclamation

MONTERROSO, C.; ALVAREZ, E. y MACIAS, F.

Se estudia la disolución de suelos de mina (obtenida por desplazamiento en columna según ADAMS, 1974) en la escombrera exterior de la explotación de lignito pardo de As Pontes (La Coruña). Los resultados muestran un amplio rango de variación en todos los parámetros analizados. Así podemos encontrar ambientes desde fuertemente ácidos ( $\text{pH} = 1.5$ ) hasta alcalinos ( $\text{pH} = 8.5$ ), asociándose los valores más bajos a materiales originales con mayor contenido en sulfuros. Los medios más ácidos son los que presentan los valores más elevados de Al, Fe y metales pesados. La conductividad eléctrica de la disolución es muy elevada (superior a  $500 \text{ uS cm}^{-1}$ ), presentando una correlación muy significativa con el sulfato ( $r = 0.84$ ), unión mayoritario que frecuentemente supera los  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ .

**Palabras clave:** escombrera de mina, oxidación de piritita, disolución de suelo.

Soil solution of the coal mine dump of As Pontes (NW Spain) is studied. Results show a wide variation on every parameters analyzed. pH values range from strong acidic ( $\text{pH} = 1.5$ ) to alkaline ( $\text{pH} = 8.5$ ). The lowest pH are associated to the highest sulphide content in the original wastes. The most acidic environments have the highest aluminium, iron and heavy metals levels. Electric conductivity is elevated ( $> 500 \text{ uS cm}^{-1}$ ) and shows a good correlation ( $r = 0.84$ ) with sulphate content, the main anion in this soil solution.

**Key words:** coal mine dump, pyrite, soil solution.

MONTERROSO, C.; ALVAREZ, E.; MACIAS, F. (Departamento de Edafología y Química Agrícola, Fac. de Biología. Univ. de Santiago de Compostela).

NOTA: Este trabajo forma parte del proyecto ACE/89/ES 03/C11, financiado por DGXI-CEE y ENDESA (1990-1993): «Seguimiento del comportamiento y evolución de una escombrera de estériles de minería de carbón en proceso de rehabilitación ambiental».

## INTRODUCCION

El presente trabajo ha sido realizado en la escombrera de la explotación a cielo abierto de la Mina de lignito pardo de Puentes de García Rodríguez (La Coruña). Los principales materiales escombrados pueden agruparse en sedimentos terciarios estériles intercalados con las capas de lignito (arcillas carbonosas, arcillas, arenas y margas arcillosas) y pizarras del Ordovícico que constituyen el zócalo de la cuenca.

A los efectos de su recuperación e impacto ambiental sobre el entorno el principal problema que presentan estos materiales es la presencia de sulfuros, que producen una fuerte acidificación del sustrato durante su oxidación a la intemperie, dando como productos de alteración altos contenidos de  $H^+$ ,  $SO_4^-$  y Fe en diferentes formas. Los sulfuros se encuentran asociados a la materia carbonosa en los sedimentos arcillosos y a pizarras procedentes de zonas con intensa fracturación (GIL, A. *et al.*, 1990). En la actualidad hay 210 Ha en proceso de recuperación, en las que se han delimitado 11 parcelas de seguimiento con el fin de evaluar los efectos producidos por las correcciones realizadas y llegar a establecer los equilibrios minerales que se dan en estos medios. Para ello se estudia la disolución del suelo por ser la fase del sistema más sensible y rápida en su respuesta frente a los cambios del medio.

## MATERIAL Y METODOS

En la siguiente tabla (Tabla I) se presentan las 11 parcelas seleccionadas, el tipo de material a partir del cual fueron construidas, las enmiendas realizadas y el tipo de vegetación que soportan. En cada una de ellas se toman muestras de suelo en distintos puntos (entre 5 y 10 puntos según el tamaño de parcela) a dos profundidades: de 0-15 cm (I) y de 15-30 cm (II).

Se obtuvo la disolución del suelo por el

método de desplazamiento en columna (ADAMS, F., 1974) y en ella se determinaron  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$  por Espectrofotometría de Absorción Atómica,  $Na^+$  y  $K^+$  por Emisión, si mediante colorimetría (COREY, R. B. y JACKSON, M. C., 1953) Fe por el mismo procedimiento (BLACK, C. A., 1965) y Al por el método colorimétrico del pirocatecol violeta (DOUGAN, W. K. y WILSON, A. L. 1974). En cuanto a los aniones,  $SO_4^-$  y  $NO_3^-$  se obtuvieron por Cromatografía Iónica. Los metales pesados Zn, Cu, Cd, Pb, Ni y Co se determinaron por polarografía.

## RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados obtenidos reflejan un amplio rango de variación en todas las determinaciones analíticas realizadas, tanto entre las muestras tomadas dentro de una misma parcela como en distintas parcelas. La justificación de esta variabilidad se debe a la propia heterogeneidad del material original como se refleja en la tabla II que presenta el rango de variación del pH y el contenido de S de los distintos tipos de pizarras que van a formar parte de la escombrera. A esto habría que añadir la variabilidad adicional que introduce el apilamiento.

Así, respecto al pH, podemos encontrar en la escombrera de la mina Puentes una gran variedad de ambientes, desde fuertemente ácidos (pH = 1.5 en la parcela P104-II) hasta alcalinos (pH = 8.5 en las parcelas P117-I y T-HO4-II) (Fig. 1). Esta variabilidad se manifiesta también en las aguas de escorrentía de la escombrera que presentan pH frecuentes entre 2,4 y 5,0 (MONTERROSO, 1990), aunque en ocasiones pueden aparecer pH cercanos a la neutralidad e incluso alcalinos (Fig. 2). En términos generales se puede decir que la mayoría de las parcelas presentan valores medios de pH superiores a 5.5 tanto en la capa superficial como en la subsuperficial. Los valores más bajos se obtienen, por una parte, en las zonas de la escombrera de apilado más antiguo y

Tabla I. Datos generales correspondientes a las parcelas de estudio.

PARCELA	MATERIAL VERTIDO	PREPARACION DE SUPERFICIE		VEGETACION
		+TIERRA VEGETAL	+ENMIENDA	
CS.P.	Sedimentos Cuat. Arc.Carbonosa	15cm (1973)	-	Pinus insignis
CS.A.	Sedimentos Cuat. Arc.carbonosa	15cm (1973)	-	Betula pubescens
P117	Pizarra	-	Caliza (10t/ha) (1987)	Betula pubescens Alnus glutinosa
T.H04	Pizarra	-	Caliza (5t/ha) (1989)	Pratenses
T.H02	Pizarra	15cm (1988)	Caliza (4t/ha) (1988)	Pinus insignis
P.205	Pizarra	-	Caliza (3t/ha) (1987)	Pratenses
P.206	Pizarra	10cm (1988) 40cm (1989)	Caliza (10t/ha) (1987)	Betula pubescens Quercus robur Castanea sativa
T.AC	Sedimentos Terc. con material carbonoso	10cm (1985) 20cm (1989)	Ceniza (500m <sup>3</sup> /ha) (1987)	Pratenses
A.25	Sedimentos Terc. Pizarra Ceniza	-	-	Pratenses
P.104	Pizarra	-	Ceniza (300m <sup>3</sup> /ha)	Pratenses
T.H03	Pizarra	20cm (1989)	-	Pinus insignis Alnus glutinosa

más enriquecidas en arcillas carbonosas, con pH medio inferior a 3 (CSA) y, por otra en las parcelas construídas con pizarras del bloque F2 (P-104) de reacción muy ácida y alto contenido en pirita (Tabla II) (GIL *et alers*, 1990). En las parcelas más recientes (P-205, P-206, A-25, P-117 y T-HO3A) la mejor selección de materiales, la adición de ceniza (bien aportada como enmendante o mezclada con el material vertido) y los tratamientos con enmiendas y fertilizantes, hacen que los valores de pH más frecuente sean superiores a 6.0, a excepción de la parcela P-104 que aunque fue enmendada inicialmente con ceniza, la lluvia ha ocasionado su arrasre dejando al descubierto la pizarra original (bloque F2) en extensas zonas de la parcela.

Los medios de pH más bajo son los que

tienen los niveles más elevados de Al y Fe totales en disolución (Fig. 3a y 3b), obteniéndose una correlación entre pH y ambos elementos de  $r = -0,57$  y  $r = -0,53$ , respectivamente. Así en las parcelas con capas ricas en arcillas carbonosas (CSA II), la concentración de Al supera en la mayor parte de los casos los 50 mg L<sup>-1</sup> y el Fe los 40 mg L<sup>-1</sup>, alcanzándose máximos de 121 mg L<sup>-1</sup> y 46 mg L<sup>-1</sup> respectivamente. Los elevados niveles de estos elementos obtenidos en algunas muestras de la capa II de la parcela P-104 (máximos de 321 mg L<sup>-1</sup> de Al y 44 mg L<sup>-1</sup> de Fe) se justifican una vez más por el tipo de pizarra original (del bloque F2). Por otra parte las concentraciones más bajas se corresponden con las parcelas T-HO3A, P-205 sobre pizarra del bloque F1 seleccio-

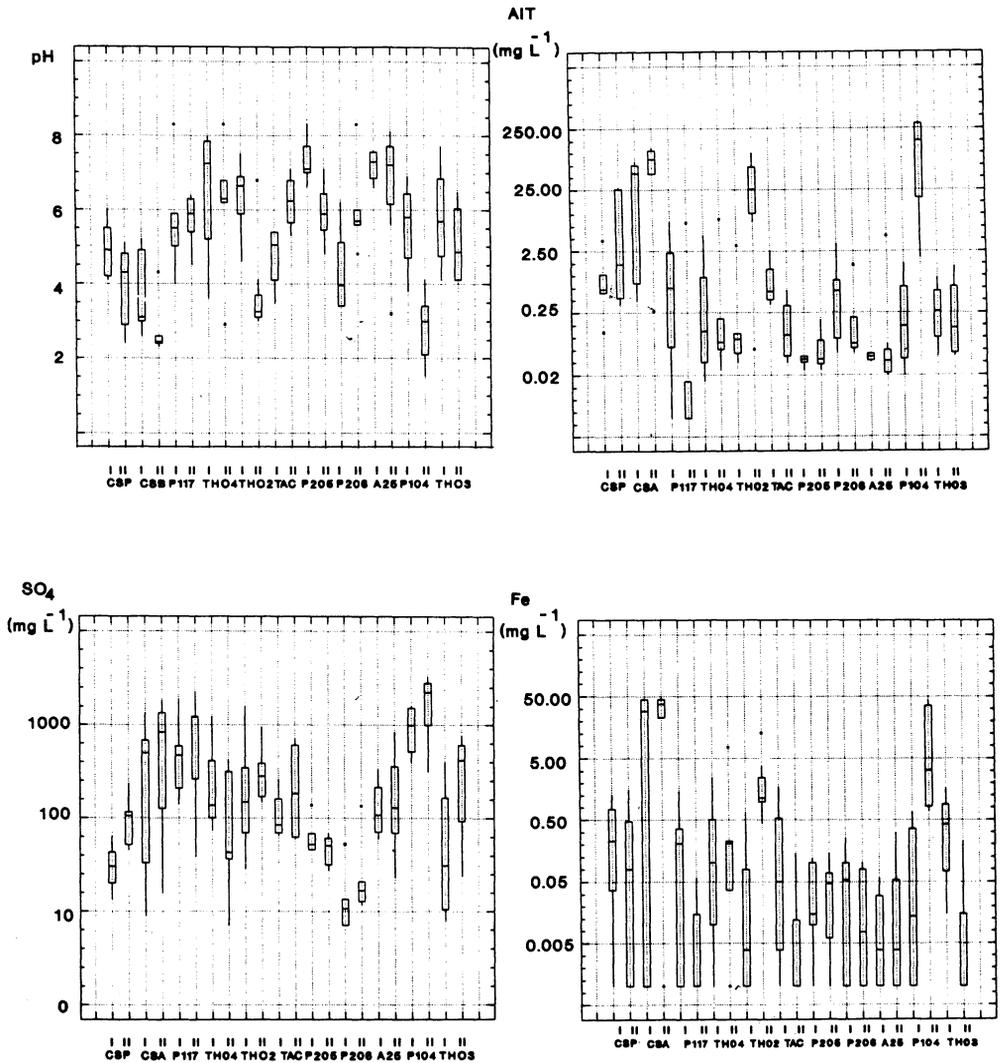


Fig. 1. Rango de variación intercuartílico y mediana de distintos parámetros en la disolución de suelo de las parcelas de seguimiento.

nada (Tabla II), P-206 con una capa muy potente de tierra vegetal y la A-25 construida a partir de una combinación de pizarras seleccionadas, sedimentos terciarios ausentes de materia carbonosa y ceniza.

En los medios más ácidos también aparecen, generalmente, los mayores contenidos de metales pesados (Zn, Cu, Co, Ni, Pb, Cd y Mn), con valores más frecuentes superiores a  $5 \text{ ug L}^{-1}$  para Cd y Pb,  $130 \text{ ug}$

$\text{L}^{-1}$  para el Cu,  $200 \text{ ug L}^{-1}$  para el Ni,  $300 \text{ ug L}^{-1}$  para el Co y  $5 \text{ mg L}^{-1}$  para el Zn y el Mn (Fig. 4). En las parcelas más fuertemente ácidas (CSAII y P104-II) el tipo de material original marca las diferencias entre las concentraciones de metales en disolución, observándose niveles bastante más elevados asociados a las pizarras del bloque F2 (P-104) en relación con las arcillas carbonosas (CSA). Esto coincide con los mayores

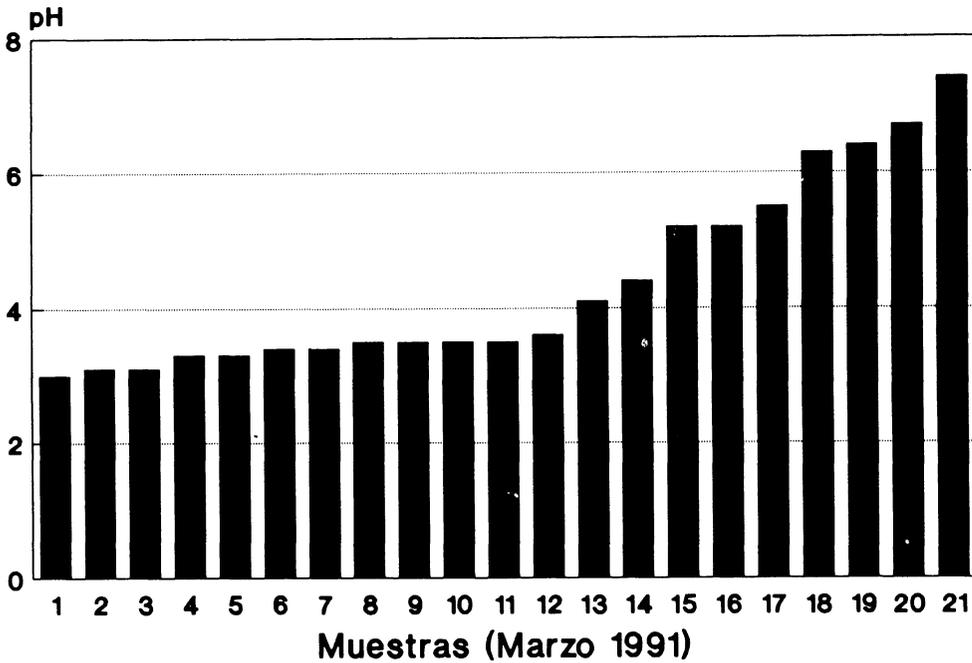


Fig. 2. Valores de pH en aguas de escombrera de la mina de Puentes.

contenidos totales de estos elementos en pizarras con altos contenidos en piritas (MACIAS *et al.*, 1990). A pH superior a 5.0 el contenido de estos elementos en disolución desciende bruscamente, excepto en el caso del Mn que mantiene valores relativamente elevados a pH alcalino (2,35 mg L<sup>-1</sup> a pH 8,3) como cabría esperar a partir de su curva de solubilidad.

En general se puede decir que, a excepción del Pb, la liberación de los metales se produce simultáneamente como lo corroboran las altas correlaciones encontradas entre ellos (Tabla III), correlación que no se ha encontrado con el Fe pese a que la liberación conjunta se supone a partir de la oxidación de la pirita. Esto puede ser debido a que el Fe es el elemento que presenta una mayor variedad de formas por lo que puede variar fuertemente dentro de un mismo sistema según las condiciones redox y ácido-base puntuales, con una tendencia a preci-

pitarse como Fe(OH)<sub>3</sub> y evolucionar potencialmente hacia goethita.

Por último la conductividad eléctrica presenta valores muy elevados, en general superiores a 500 uS/cm mostrando una correlación significativa con el SO<sub>4</sub> (r=0.84 (Fig. 5) que es el anión mayoritario por ser uno de los productos de oxidación de la pirita. Presenta con frecuencia concentraciones superiores a 600 mg/l y los mayores contenidos de este anión están asociados a los materiales con un contenido inicial de sulfuros más elevado que es el caso de las parcelas P-104 (valores frecuentes superiores a 1500 mg/l), CSA (valores frecuentes superiores a 600 mg/l).

El catión básico dominante en la disolución es el Ca, seguido del Mg los cuales presentan unos coeficientes de correlación con la C. E. de 0.80 y 0.73, respectivamente; el K es el menos abundante, con contenidos medios, en general, inferiores a 5 mg/l. Es-

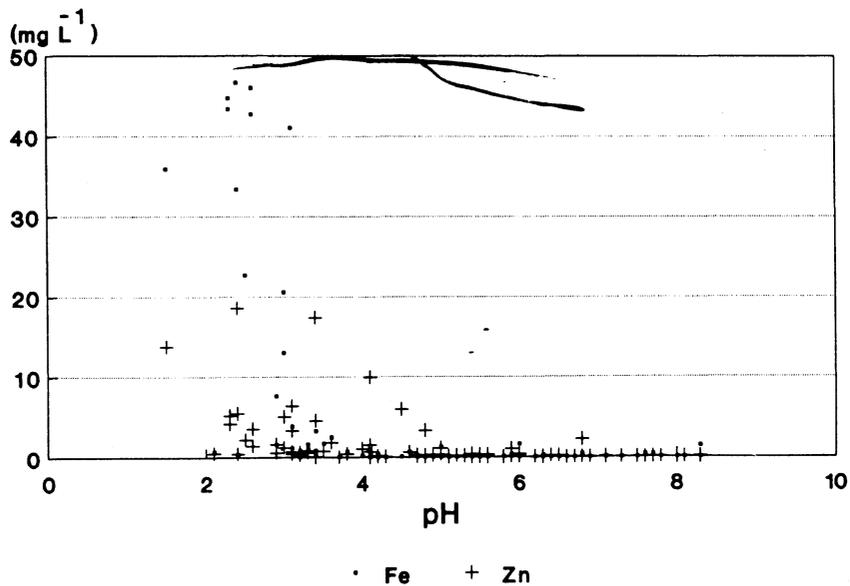
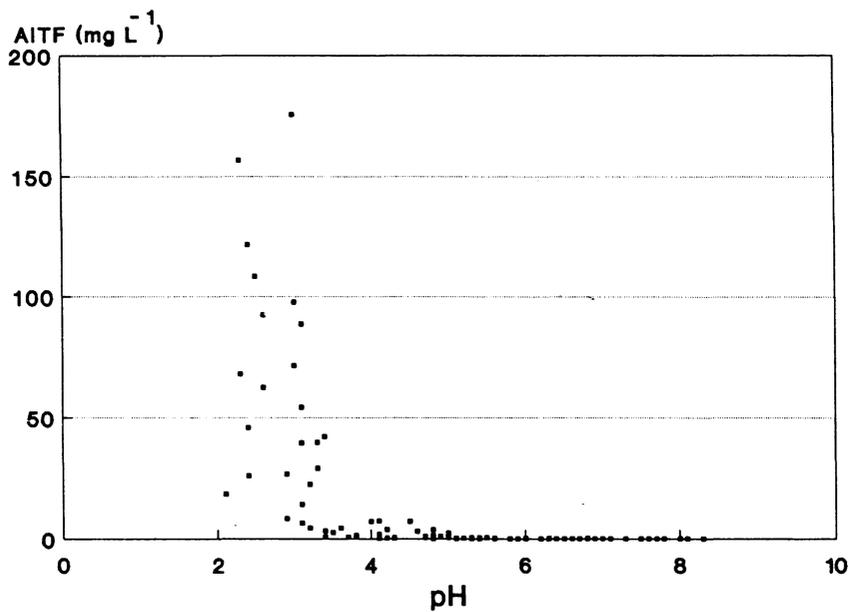


Fig. 3. a) Relación pH y Al total disuelto.  
 b) Relación pH con Fe y Zn en disolución.

**Tabla II. Valores medios, máximos y mínimos del pH en agua y contenido en azufre de los distintos tipos de pizarra del frente de excavación de la mina.**

	pH(H <sub>2</sub> O)			%S		
	x	max.	min.	x	max.	min.
<b>F1</b>	3.51	8.82	2.42	0.29	2.87	0.00
<b>F2</b>	2.76	7.47	2.30	0.71	1.92	0.00
<b>CF1</b>	5.33	9.64	3.95	0.17	0.88	0.00

ta composición es básicamente muy diferente a la encontrada en la disolución de suelos naturales de Galicia, en los que el Na es el catión mayoritario dentro de una disolución acuosa con muy bajos contenidos iónicos (CALVO, R. *et alers*, 1987; ALVAREZ, E., 1990).

**CONCLUSIONES**

A la vista de los resultados obtenidos de la composición de la disolución de la escombrera se puede decir que:

— El rango de variación de todos los parámetros analizados es muy amplio tanto dentro de una misma parcela de seguimiento como entre parcelas diferentes. La causa de estas variaciones debemos buscarlas en la propia heterogeneidad con que han sido acumulados los diferentes materiales de partida.

— El rango de pH varía desde fuertemente ácido (pH mínimo encontrado = 1.5) hasta alcalino (pH máximo = 8.5), siendo los valores medios en general superiores a 5.5.

— En los medios más ácidos es donde se encuentran los niveles más elevados de Al, Fe y metales pesados, mientras que las par-

celas con pH superior a 5.0 tienen un contenido muy bajo de estos elementos en disolución.

— La conductividad eléctrica es, en general, superior a 500 uS/cm mostrando una correlación significativa a nivel del 0.1 % con el SO<sub>4</sub> (r=0.85).

— Los altos contenidos de S (hasta el 2.8 %) del material original, indicativo de la cantidad de pirita, son los que producen los medios más ácidos, los mayores niveles de Al, Fe y metales pesados en disolución y los valores más elevados de SO<sub>4</sub><sup>=</sup>.

— En general, en los medios más ácidos todos los parámetros presentan una mayor concentración en las capas subsuperficiales en relación a la zona superior, lo que puede deberse a la naturaleza del material original, presente en cada zona: estériles en los primeros y mezclas muy diferentes de estériles, cenizas, sedimentos cuaternarios, saprolitas y epipedones de suelos del entorno, en los segundos.

**AGRADECIMIENTOS**

Agradecemos al equipo de restauración de la escombrera de la mina Puentes y al laboratorio químico de ENDESA al haber hecho posible la realización de este trabajo.

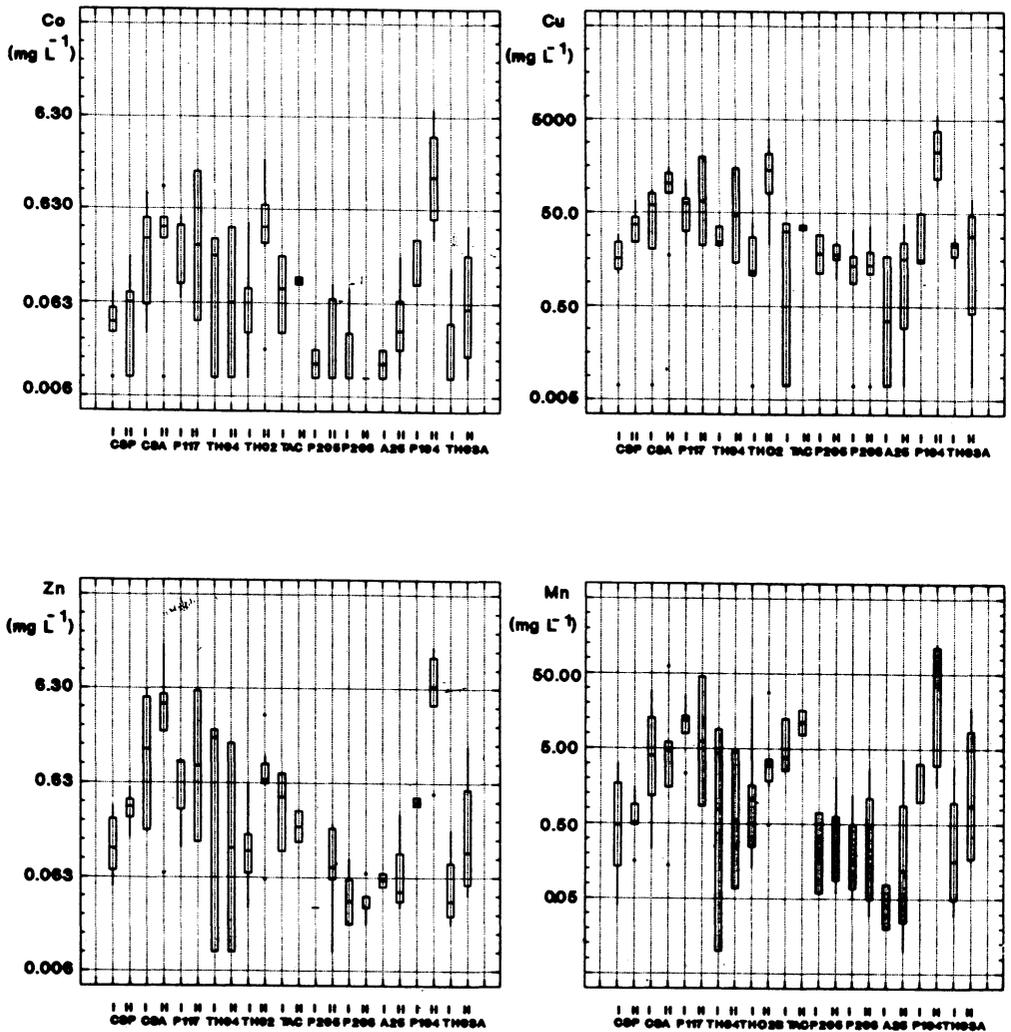


Fig. 4. Rango de variación intercuartílico y mediana de metales pesados en disolución.

Tabla III. Matriz de correlaciones entre pH y metales.

	pH	Cu	Cd	Zn	Ni	Pb	Mn	Co
pH		-0.38	-0.27	-0.45	-0.33	-0.30	-0.34	-0.39
Cu			0.75	0.62	0.87	0.11	0.70	0.94
Cd				0.71	0.89	0.14	0.65	0.75
Zn					0.76	0.21	0.68	0.78
Ni						0.17	0.85	0.95
Pb							0.16	0.15
Mn								0.85

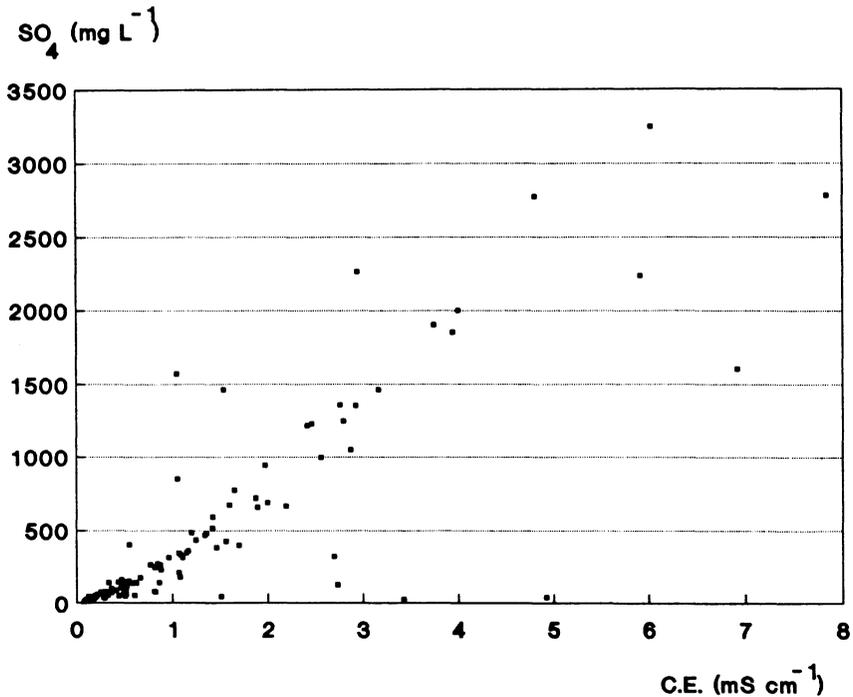


Fig. 5. Relación entre la conductividad eléctrica y los sulfatos en disolución.

**BIBLIOGRAFIA**

- ADAMS, F. (1974). Soil solution. En Carson, E. W. (Ed.). Root and its environment. University of Virginia Press, Charlottesville.
- ALVAREZ RODRIGUEZ, E. (1990). «Estudio de las distintas formas de aluminio presentes en la disolución de suelos de Galicia». Tesis doctoral, Universidad de Santiago, Facultad de Biología.
- BLACK, C. A. (1968). «Soil-Plant relationships» John Wiley and Sons. London, 792 p.
- CALVO DE ANTA, R., FERNANDEZ MARCOS, M. L., VEIGA VILA, A. (1987). «Composición de la solución del suelo en medios naturales de Galicia». Anal. Edaf. Agrobiol., XLVI: 621-641.
- COREY, R. B., JACKSON, M. C. (1953). «Silicate analysis by rapid semicromochemical system. Anal. Chem., 25.
- DOUGAN, W. K., WILSON, A. L. (1974). The absorptiometric determination in water. A comparison of some chromogenic reagents and development of an improved method». Analyst, 99: 413-430.
- GIL BUENO, A., VAL CABALLERO, C., MACIAS VAZQUEZ, F., MONTERROSO MARTINEZ, C. (1990). «Influence of waste selection in the dump reclamation at Puentes Mine». Preceddings of the III International Symposium on the Reclamation, Treatment and Utilization of Coal Mine Wastes, 203-208, Glasgow, UK.
- MACIAS, F., BARRAL, M. T., MONTERROSO, C., CALVO, R. (1990). Metales pesados en las escombreras de la mina Puentes: Influencias de las condiciones Eh-pH.

*Recibido, 3-II-92  
Aceptado, 16-VIII-92*