

Evolución mineralógica en medios afectados por contaminación ácida

Mineralogical evolution in soils affected by acid contamination

CALVO DE ANTA, R. & PEREZ OTERO, A.

Las aguas superficiales procedentes de las escombreras de las minas de cobre son fuertemente ácidas, ricas en sulfatos y con elevadas concentraciones de elementos como Fe, Al, Ca, Mg, K, Mn, Cu y Zn. La aplicación de los datos de actividad a diagramas de equilibrio ponen de manifiesto, en las aguas más ácidas con una actividad de sulfatos próxima a 10^{-2} M, la existencia de una inestabilidad de los hidróxidos de Al y aluminosilicatos en comparación con minerales Al-sulfato del tipo de la alunita o jurbanita. La solución extraída de los suelos del entorno a las minas refleja una fuerte influencia de las aguas más fuertemente contaminadas. Tanto en suelos como en los cauces de los arroyos contaminados se reconoce la presencia de minerales Al-sulfato (y Fe-sulfato), sobre todo en los puntos de confluencia entre aguas limpias y fuertemente contaminadas.

Palabras clave: estabilidad mineral, contaminación ácida, Al-sulfatos.

Contaminated soils and surface waters, from copper mining in Galicia, are acidic, high in sulphate and increase appreciably in the concentration of elements such as Al, Fe, Ca, Mg, K, Mn, Cu and Zn. Application of activity data to mineral equilibrium diagrams illustrates the instability of Al-hydroxides and aluminosilicates compared to Al-sulphates of the alunite and jurbanite type, in the waters which are most acid and display sulphate activities close to 10^{-2} M. The solution extracted from soils around the spoil heaps reflects the strong influence of the most heavily contaminated run-off waters, with little or no buffering by the solid phase. Neoformation of Al-sulphate (and Fe-sulphate) is observed both in soils and in the channels of the contaminated streams, above all the points of contact with non-acid or slightly acid waters.

Key words: mineral stability, acidic contamination, Al-sulphates.

INTRODUCCION

Uno de los principales depósitos de cobre de Galicia está asociado al macizo básico de Santiago, constituido fundamentalmente por rocas anfibólicas con mineralizaciones de sulfuros de Fe y Cu (pirita, pirrotina, calcopirita...). Las minas de Arinteiro (Touro) tienen una considerable extensión de escombreras de material pedregoso (con o sin tierra fina). La alteración de este material incluye procesos de oxidación muy complejos, generalmente catalizados por bacterias del tipo de los *Thiobacillus*, dando lugar a una fuerte liberación de protones y movilización de sulfatos y elementos metálicos hacia los cauces fluviales y suelos del entorno. En este estudio se presenta una síntesis de la composición de las aguas superficiales y soluciones extraídas de suelos en las proximidades a estas minas, haciendo énfasis en las tendencias de evolución mineral (destrucción/neoformación) en estos ambientes.

MATERIAL Y METODOS

Los suelos desarrollados sobre materiales anfibolíticos de Galicia se caracterizan generalmente por una fuerte evolución geoquímica, con pérdidas importantes de alcalinos y alcalinotérreos, valores de pH (1:2.5) entre 4.5 y 5.5 y alta saturación del complejo de cambio por Al. La mineralogía dominante de la fracción arcilla en horizontes B y C es una asociación caolinita-goethita y, en horizontes A, halloysita-aluminosilicatos no cristalinos junto a complejos Al-materia orgánica.

En la zona de estudio se seleccionaron 22 puntos de muestreo sobre aguas superficiales (arroyos y aguas de escorrentía en escombreras) que fueron analizados en cinco épocas distintas durante los años 1988 y 1989. Así mismo, se analizaron en las mismas fechas las soluciones extraídas de 10 horizontes superficiales de suelos próximos a los cauces de agua, generalmente suelos con

nivel freático elevado en los periodos lluviosos (Fig. 1). La solución del suelo fue extraída por desplazamiento en columna según ADAMS (1974).

Todas las soluciones fueron filtradas a través de membranas de 0.45 μm (Millipore) y analizadas para pH; conductividad eléctrica; sulfatos (turbidimetría, BARDSELEY y LANDCASTER, 1960); Fe (colorimetría con ortofenantrolina); Si (colorimetría del complejo azul-molibdico); Ca, Mg, Mn, Zn y Cu (espectrofotometría de emisión) y Al (colorimetría con violeta de pirocatecol, según DOUGAN y WILSON, 1974). La actividad de las diferentes especies fue calculada usando el programa Solmineq.88 (KARAKATA *et al.*, 1989).

RESULTADOS

En la Tabla I se recoge una síntesis de los parámetros analizados en las aguas superficiales. Mientras que las aguas fluviales de la región muestran valores de pH entre 7.0-7.5, las aguas contaminadas pueden arrojar valores más bajos que 3.5. Paralela-

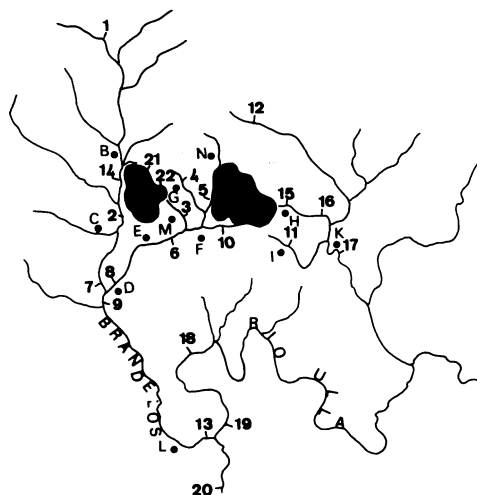


Fig. 1. Localización del área de estudio y puntos de muestreo. (1-22: arroyos y aguas de escorrentía; B-N: Fluvisoles).

TABLA I. pH y concentración de algunos elementos en aguas superficiales del área de estudio (media e intervalos, distribuidos según rangos de pH) en comparación con los valores más frecuentes en áreas no contaminadas de Galicia (en mg L⁻¹; *: en mg L⁻¹).

() n² de muestras

	pH <4,0 (21)	pH 4,0-5,0 (24)	pH 5,0-6,5 (25)	pH >6,5 (18)	Ríos sobre anfíbolitas	Ríos de Galicia
pH	3,30 3,0-3,8	4,52 4,0-4,9	5,94 5,0-6,4	7,0 6,6-8,3	7,2 7,0-7,5	7,1 6,1-8,1
SO ₄	808,2 153-2541	156,7 33-435	43,4 0,3-314	13,1 0,1-40	6,1 3,4-16	6,3 0,9-27
Al _T	37,8 0,04-115	5,8 0,3-19	5,3 <0,01-54	0,2 0,01-1,4	0,01 <0,01-0,06	0,04 <0,01-0,2
Mn	18,7 <0,01-81	5,1 0,2-25	0,1 <0,01-0,7	0,02 0,01-0,1	<0,01	<0,01
Cu	1,10 <0,01-2,2	0,38 0,02-0,9	0,02 <0,01-0,3	0,004 <0,01-0,02	<0,1*	<0,1*
Zn	1,31 0,05-6,6	0,36 0,02-1,0	0,05 <0,01-0,5	0,03 <0,01-0,5	1,6* <0,1*-4,0*	1,5* <0,1-14*
Fe	6,52 0,3-49,1	0,56 0,2-6,6	0,22 <0,01-1,9	0,11 <0,01-0,8	<0,05 <0,01-0,82	<0,05
Ca	132,1 <0,1-376	28,6 2,5-62	6,3 0,8-21	4,1 1,3-16	8,5 6-15	5,5 0,4-19
Mg	61,2 <0,1-232	23,6 5-86	4,4 1-14	2,6 1-4	4,1 3-6	5,4 0,6-32
Na	16,9 7-32	11,8 8-27	8,8 5-14	7,6 3-13	10,1 7-15	11,8 0,1-7
K	3,6 1-7	1,4 0,8-3	1,1 0,3-5	0,8 0,5-2	0,8 0,1-4	0,7 0,1-7
Si	7,7 1-34	3,8 0,7-13	3,7 1-11	6,7 1-34	2,0 1-3	1,8 0,5-4

mente al descenso de pH se produce un aumento en la concentración de sulfatos, incrementando hasta en 400 veces los valores existentes en aguas limpias, así como en otros elementos, resultando en las aguas más contaminadas valores $> 100 \text{ mg L}^{-1}$ para Ca y Mg, 40 mg L^{-1} para Al y 20 mg L^{-1} para Mn.

El impacto de las aguas procedentes de las minas sobre los suelos con los que toman contacto depende no sólo de las características del sistema de agresión sino también de las propiedades amortiguadoras de la fase sólida, tiempo de residencia de las soluciones... etc. En esta zona de estudio la amortiguación resulta muy reducida en los suelos que han sido sometidos al impacto ácido durante años (CALVO DE ANTA y PEREZ OTERO, 1992), de manera que las soluciones de agresión no son neutralizadas y la fase líquida de estos suelos difiere muy poco de la de las aguas de los cursos fluviales más próximos (Tabla II).

TABLA II. Concentración de algunos elementos en soluciones extraídas de suelos afectados por impactos ácidos (mg L^{-1}). () pH del arroyo próximo al suelo en alguna de las fechas del muestreo. S.R. Suelo de referencia.

Muestra	pH	SO_4^{2-}	Al _T	Mn	Cu	Fe	Zn
S. R.	7,1	13,9	0,008	0,04	0,00	0,00	0,09
B _N	3,5 (3,5)	1312,8	102,1	3,80	1,10	0,30	5,00
BA	3,3 (3,3)	2516,0	59,0	59,00	4,60	2,81	5,50
B _N	3,5 (3,3)	1746,2	64,9	17,40	7,60	0,16	3,00
I _N	3,7 (3,7)	440,3	1,8	0,66	0,01	4,63	0,31
I _A	3,3 (3,8)	2144,0	65,9	65,90	0,27	83,60	1,12
I _N	3,0 (3,7)	1587,0	10,4	48,00	0,00	11,70	4,30
F _N	3,8 (3,0)	105,0	41,6	4,60	0,70	1,32	3,60
FA	5,0 (3,0)	147,8	3,2	3,24	1,21	0,77	0,29
F _N	3,1 (3,0)	1156,3	14,6	64,00	0,20	9,30	0,30
DA	3,7 (3,2)	627,6	21,4	21,40	1,04	0,38	1,03
D _N	3,2 (3,2)	12,9	11,6	6,70	0,60	0,11	0,30
EM	4,3 (3,8)	92,9	4,9	1,40	0,05	28,50	0,56
EA	3,8 (3,0)	559,1	44,7	44,70	1,58	0,35	0,73
EN	3,4 (3,0)	108,9	18,3	19,80	0,70	0,01	0,30
MA	4,1 (3,3)	738,9	34,5	34,51	10,11	0,27	2,36
M _N	3,3 (3,3)	505,9	18,6	7,01	5,50	0,31	0,70
L _H	5,2	35,2	0,2	0,19	0,00	0,00	0,26
LA	4,5 (4,0)	60,2	1,6	1,60	0,30	0,14	0,39
LN	3,9 (3,8)	245,8	12,3	4,42	0,51	0,01	0,50
HN	6,2 (4,4)	219,7	0,1	0,11	0,01	0,15	0,10
HN	5,4 (4,3)	326,6	0,08	5,60	0,02	0,15	0,00
CM	5,7 (5,3)	99,9	0,2	0,26	0,01	4,66	0,20
CA	6,6 (4,6)	55,5	0,08	0,08	0,03	1,47	0,12

(*): M=Mayo; A=Agosto; N=Noviembre (1989)

A partir de los datos de actividad de los diferentes elementos se han calculado los índices de saturación de distintos minerales usando las constantes termodinámicas descritas en el programa de cálculo empleado. En la Tabla III se recogen los valores obtenidos para algunos minerales característicos de

TABLA III. Saturación mineral calculada a partir del programa Solmineq.88 (KHARAKA *et al.*, 1989) en aguas superficiales y soluciones de suelo del área de estudio (ordenadas en orden decreciente del índice de saturación).

pH (intervalo)	Siempre saturados	Frecuentemente saturados	Ocasionalmente saturados
AGUAS SUPERFICIALES			
3.0-3.5	Al	Q-Ch	-
3.5-4.0	Al	Q-Ch	Gb-K
4.0-4.5	Al-K-Gb	Agb-H-Sm-Q-Ch	-
4.5-5.0	Al-K-Sm-Gb-AGb-Q	H	I-Ch
5.0-5.5	K-Gb	Sm-H-AGb-I-Q-Ch	Al
5.5-6.0	K-Gb	AGb-Q	Sm-H-I-Ch
6.0-6.5	K-Gb	H-Sm-AGb	Q-I
6.5-7.0	K-Gb-Sm-Q	H-AGb-Ch-I	-
>7.0	K-Gb	Q-H-I-Sm-Se-Q	Ch-AGb
Ríos sobre Anfibolitas(*)			
	K	B-AGb-G-H-I-Sm	-
SOLUCIONES DE SUELO			
3.0-3.5	Al	Q-K-Ch-H	Gb
3.5-4.0	Al	Q-Ch-K-Gb-Sm	H
4.0-4.5	Al-K-Sm-H-Gb-AGb-Q-Ch		
4.5-5.0	Al-K-Sm-H-Gb-AGb-Q-Ch		
5.0-5.5	K-Gb-Sm-AGb-Q-Ch		
5.5-6.0	K-Sm-I-H-Gb-Q-Ch		
6.0-6.5	K-Sm-Gb-I-AGb-H-Q-Ch		
6.7-7.0	K-Sm-Gb-H-I-AGb-Q-Ch		
>7.0	K-Sm-I-H-Gb-AGb-Q-Ch		
S.R (*)	K-Gb	AGb-H	

(*): Referencias no contaminadas (ríos y soluciones de suelo)
 (Al): alunita; B:boehmita; Ch:calcedonia; Gb:gibbsite; AGb: gibbsite amorfa;
 H:halloysita; I:illita; K: kaolinita; Q:carzo; Se:saponita; Sm:esmaectita)

los sistemas estudiados. Tres grupos bien diferenciados de muestras pueden ser reconocidos. Las aguas con valores de pH < 4.0 se caracterizan por la insaturación de prácticamente todos los minerales excepto alunita, cuarzo y calcedonia (con índices de saturación decrecientes en este mismo orden). En aguas con pH entre 4.0 y 5.0, la alunita resulta también el mineral más estable, aunque se producen condiciones de saturación para caolinita y gibbsite y otros minerales. El valor de pH 5.0 puede ser considerado

como de transición hacia sistemas en los que la caolinita es el mineral más estable y otras fases como gibbsita, halloysita, esmectitas, gibbsita microcristalina o illita pueden encontrarse como fases metaestables.

Una segunda aproximación acerca de las tendencias de neoformación mineral puede ser estimada a partir de la utilización de diagramas de equilibrio del sistema $Al_2O_3-SO_3-H_2O$ (Fig. 2). En las disoluciones con $pH < 4.0$ y una actividad de SO_4^{2-} próxima a $10^{-2}M$ la fase más estable es la jurbanita,

con posible formación de alunita como mineral metaestable, que controla la Al^{3+} en solución. Los suelos con disoluciones dentro de este campo están sometidos a una tendencia a la destrucción de todos los minerales primarios e incluso de los minerales secundarios formados con anterioridad al impacto, por un proceso de acidolisis fuerte. En un pequeño número de muestras con pH próximo a 4.0 y menos a SO_4^{2-} esta situación puede invertirse, siendo la alunita más estable que la jurbanita.

En un segundo lugar se sitúan aguas en las que la acidez y la actividad del sulfato se hacen algo menores. En ellas, jurbanita, alunita o basaluninita están ocasionalmente bajo condiciones de saturación, aunque la fase más estable es la gibbsita (o algunos otros minerales diferentes de los Al -sulfatos). Por último, cuando el pH se hace más elevado se produce un cambio brusco de las condiciones de estabilidad mineral, siendo un hidróxido de Al quien parece controlar la aAl^{3+} . La transición entre los dos tipos de ambiente se produce a pH entre 4.5 y 5.5 (Fig. 3).

Los minerales secundarios formados en diferentes puntos de los cursos fluviales muestran variaciones sustanciales. Cuando las aguas tienen un $pH < 4.0$, los precipitados existentes sobre el cauce son de naturaleza esencialmente ferruginosa, de colores amarillo-rojizos y constituidos por formas de Fe no cristalinas, que por desecación se convierten en goethita. Aguas abajo, cuando el pH experimenta un aumento debido al contacto con arroyos libres o de menor contaminación, se producen precipitados blancos de algunos cm. de espesor, que a partir de análisis de DRX ponen de manifiesto la presencia de sulfatos de Ca o mezclas de Al sulfatos y sulfatos de elementos alcalinos y alcalinotérreos (Fig. 4), junto a materiales no cristalinos constituidos por Al , SO_4 y otros elementos en diferentes proporciones.

El patrón de difracción de rayos X obtenido en la fracción arcilla de los suelos afec-

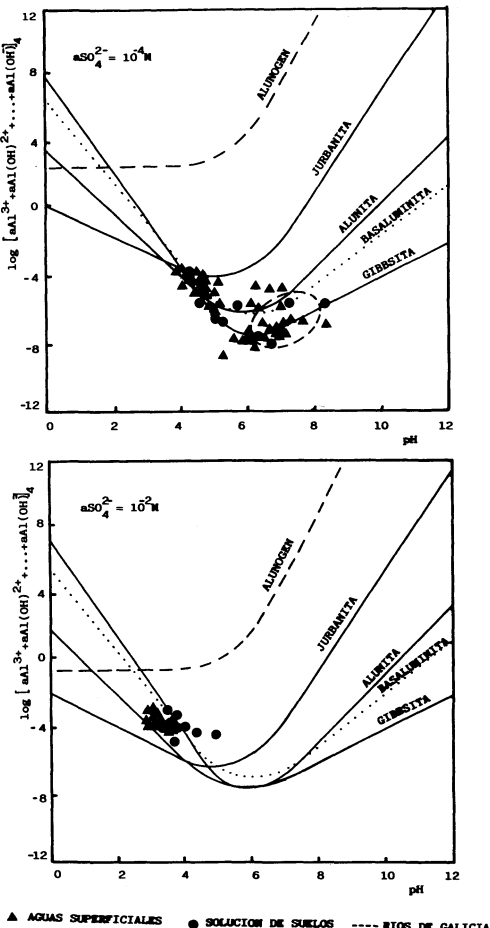


Fig. 2. Curvas de solubilidad para alunogen, jurbanita, alunita, basaluninita y gibbsita en función del pH , considerando diferentes actividades de sulfatos y una aK de $10^{-4} M$ (según NORDSTROM, 1982).

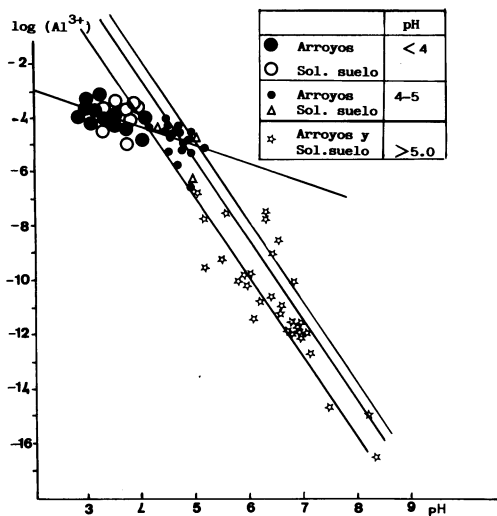


Fig. 3. Relación $\log a\text{Al}^{3+}$ y pH para las mismas muestras que en la Fig. 2. Las líneas recogen la solubilidad para $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorfo (SARAZIN, 1979), gibsita microcristalina (HEM & ROBERSON, 1967) y gibsita (HEMINGWAY *et al.*, 1978).

tados del contacto con aguas ácidas muestra un comportamiento singular en comparación con muestras tomadas de suelos de similar composición y no afectados de impacto (Fig. 4). Junto a pequeñas cantidades de gibbsite y caolinita (de bajo grado de orden) y notable incremento de los picos correspondientes a la goethita, se reconoce la aparición de nuevas inflexiones que probablemente corresponden a mezclas de diferentes sulfatos, especialmente yeso, alunita (2.99-2.89-2.29 Å) y jarosita (3.08-3.11-2.29 Å).

CONCLUSIONES

Los suelos y aguas superficiales que rodean las escombreras de mina de áreas con mineralizaciones de sulfuros están afectados por procesos de acidificación y contaminación por diferentes tipos de metales como consecuencia de la fuerte oxidación de los sulfuros en materiales en los que se ha incrementado fuertemente la superficie de exposición. Los procesos de neoformación mine-

ral se modifican con respecto a los existentes en los suelos previamente al impacto. Si el pH baja de 4.0, los únicos minerales estables son Al-sulfatos (jurbanita o alunita), cuarzo y calcedonia, siendo un sulfato de Al quien parece controlar la $a\text{Al}^{3+}$ en solución. En estos medios, todos los minerales preexistentes (excepto el cuarzo) tienden a ser destruidos. En ambientes con $\text{pH} > 5.0$, la concentración de Al está controlada por gibbsite microcristalina, siendo la caolinita el mineral más estable. En sistemas con pH entre 4.0 y 5.0 hay una situación intermedia, con saturación para kaolinita, gibbsite, esmectitas y sulfatos.

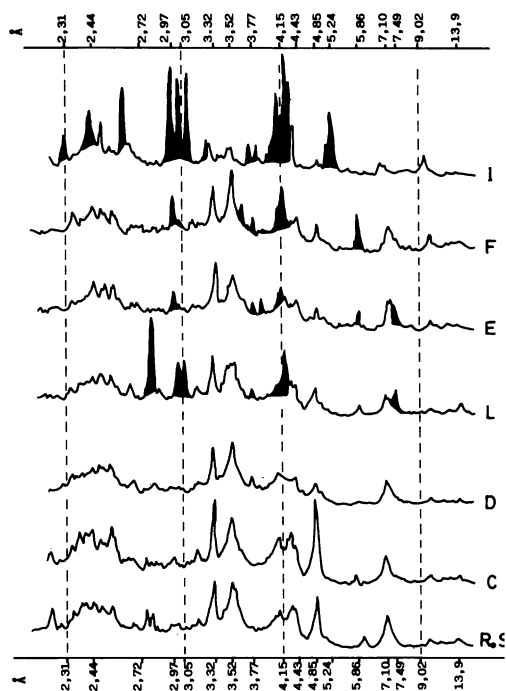


Fig. 4. Patrones de DRX de la fracción arcilla de horizontes A de suelos afectados por contaminación ácida (C-I, símbolos como en Fig. 1 y Tabla 2). (S.R. Suelo de referencia; A: patrón característico de un precipitado en bordes evaporíticos de los cauces fluviales acidificados) (en negro: picos no presentes o con muy baja intensidad en suelos no contaminados).

BIBLIOGRAFIA

- ADAMS, F. (1974). Soil solution. En: *The Plant Root and its Environment*. E. W. Carson (ed.), 441-481.
- BARDSELEY, C. E. and LANDCASTER, J. D. (1960). Determination of reserve sulfur and soluble sulfates in soils. *Soil Soc. Am. Proc.*, **24**, 265-268.
- CALVO DE ANTA, R. y PEREZ OTERO, A. (1992). Soils affected by acid waters in Galicia (NW Spain). *Water, Air & Soil pollution* (en prensa).
- DOUGAN, W. K. y WILSON, A. L. (1974). The absorptiometric determination of aluminium in water. A comparison of some chromogenic reagents and development of an improved method. *Analyst*, **99**, 413-430.
- HEM, J. D. y ROBERSON, C. E. (1967). Form and stability of aluminum hydroxide complexes in dilute solution. *U. S. Geol. Sur., Water-Supply Pap.* 1827 A, 55 pp.
- HEMINGWAY, B. S.; ROBIE, R. A. y KITTRICK, J. A. (1978). Revised values for the Gibbs free energy of formation of $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ aq., diasporite and bayerite at 298.15 K and 1 bar, the thermodynamic properties of kaolinite to 800 K and 1 bar, and the heats of solution of several gibbsite samples. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 1.533-1.544.
- KHARAKA, Y.; GUNTER, W.; AGGARWAL, P.; PERKINS, E. y DEBRAAL, J. (1989). *Solmineq. 88: A computer Program for Geochemical Modelling of water-rock interactions*. U. S. Geological Survey. Menlo Park, California, 419 pp.
- NORDSTROM, D. K. (1982). The effect of sulfate on aluminium concentrations in natural waters: some stability relations in the system $\text{Al}_2\text{-O}_2\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ at 298 K. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46**, 681-692.
- NORDSTROM, D. K. & BALL, J. W. (1986). The Geochemical Behavior of Aluminum in Acidified Surface Waters. *Science*, **23**, 54-56.
- ROMERO, R.; TABOADA, T.; GARCIA, C. y MACIAS, F. (1987). Utilización del pH de abrasión como índice del grado de evolución de la alteración y edafogénesis en suelos graníticos de la prov. de La Coruña. *Cuad. Lab. Xeol. Laxe*, **11**, 171-182.
- SARAZIN, G. (1979). Géochimie de l'aluminium au cours de l'altération des granites et des basaltes sous climat tempéré. Ph. D. Thesis. Univ. Paris. VII.

Recibido, 20-X-92
Aceptado, 15-XII-92