

Caracterización de los suelos de la escombrera de la mina Puentes (La Coruña) en proceso de restauración ambiental

Mine soil characterization in the coal mine dumps of As Pontes (NW Spain) during its reclamation

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

Se evalúa el estado nutritivo, condiciones de acidez y elementos potencialmente tóxicos para las plantas en los suelos de mina generados en la escombrera de la Mina Puentes (La Coruña), en actual proceso de restauración ambiental. Para ello se estudia la capacidad de intercambio catiónico, la acidez actual y potencial y la fracción metálica teóricamente biodisponible (extraída con DPTA). Los resultados muestran un amplio rango de variación en los parámetros analizados. La calidad de material original, en concreto el contenido en S, determina los niveles de acidez actual y potencial. La CICE es, en general, baja pero no significativamente diferente de los suelos naturales de la zona. La secuencia de extracción de metales con DPTA es: $Fe \gg Mn \gg Cu > Ni \geq Zn \geq Pb > Co > > Cd$, siendo la acidez del medio el parámetro fundamental que condiciona su movilización.

Palabras clave: suelos de mina, acidez actual y potencial, biodisponibilidad de metales.

Acidity, nutrient availability and potential toxicity in the coal mine dump of As Pontes (NW Spain) are evaluated. Then, cationic exchange capacity, actual and potential acidity and available heavy metals (DPTA extracted) are analyzed. Results show a wide variability of the spoil materials. Sulfur level in the spoils explains the different actual and potential acidity conditions. Cationic exchange capacity is low ($< 10 \text{ cmol (+) Kg}^{-1}$), but is similar to the contiguous natural soils. DPTA-extracted metals display the following sequence: $Fe \gg Mn \gg Cu > Ni \geq Zn \geq Pb > Co > > Cd$ and the system acidity explains its mobilization.

Key words: coal mine dump, actual and potential acidity, metals availability.

INTRODUCCION

La minería de superficie supone una ruptura en los ciclos nutritivos y puede afectar a la movilización y disponibilidad de elementos en los suelos de mina y a la consiguiente absorción por las especies vegetales empleadas en la restauración. La importancia de la calidad de los suelos de mina ha llevado a algunos autores (DOLL *et al.*, 1984) a sugerir que el seguimiento de este recurso puede ser usado como medida del éxito de su rehabilitación ambiental. Esto requeriría un completo y pleno entendimiento de los parámetros físico-químicos de los que depende la instalación vegetal, siendo ésta una información necesaria para las tareas de restauración.

Algunos países ya incluyen como requisito en regulaciones legales la obtención de los datos básicos de los suelos surgidos de las actividades mineras (DOOLITTLE y HOSSNER, 1988); sin embargo los desacuerdos que existen todavía en la intensidad de recopilación de datos, la naturaleza de los parámetros a medir, los métodos analíticos y de campo, así como la interpretación de los datos limitan seriamente el uso de esta información.

En la escombrera de la explotación a cielo abierto de la mina de lignito pardo de As Pontes (La Coruña) en proceso de rehabilitación ambiental, se está llevando a cabo un seguimiento de recuperación del ecosistema (1). En particular, este trabajo forma parte del seguimiento de la calidad de los suelos generados hasta la actualidad por actividades mineras. Se trata de evaluar el estado nutritivo del suelo y la reserva de elementos potencialmente tóxicos para las plantas, comparándolos con los existentes

en los suelos naturales de la zona. Este estudio es continuación de otro realizado anteriormente sobre la composición de la fase líquida del suelo (MONTERROSO *et al.*, 1992).

MATERIAL Y METODOS

En la explotación a cielo abierto de lignito pardo de As Pontes (La Coruña) se seleccionaron 11 parcelas de seguimiento sobre distintos estériles (pizarras del zócalo de la cuenca y sedimentos terciarios más o menos enriquecidos en materia carbonosa) en los que se están realizando distintas tareas de restauración (adición de tierra vegetal, enmienda básica con ceniza o caliza y abonado mineral u orgánico). En cada parcela se toman muestras de suelo en distintos puntos (entre 5 y 10 según el tamaño de la parcela) a dos profundidades, de 0-15 cm. (I) y de 15-30 cm. (II). Los datos correspondientes al tipo de material vertido, preparación de superficies y vegetación que soporta cada parcela se encuentran recogidos en la primera parte de este trabajo.

Los métodos analíticos normalmente usados en los estudios de suelos están siendo aplicados directamente a suelos de mina debido a la necesidad de hacer una evaluación de estos sustratos para sostener una cubierta vegetal.

El suelo de mina seco al aire se tamizó por 2 mm realizándose las siguientes determinaciones:

Reacción del suelo.—Se determina el pH en agua (relación 1:2.5).

Acidez potencial.—Se determinan los H⁺ potencialmente producidos por la oxidación completa de los sulfuros existentes en el material. Para ello se hace una oxidación fuerte de la muestra molida con H₂O₂ al 33 %, previo ajuste a pH 5.5, en relación 1:20. Se agita la suspensión y se mide el pH a diferentes tiempos hasta que la reacción de oxidación concluya, haciendo un segui-

(1) Este trabajo forma parte del proyecto «Seguimiento del comportamiento y evolución de una escombrera de estériles de minería de carbón en proceso de rehabilitación ambiental», (1990-1993), financiado por la CEE en el programa ACE y realizado en colaboración con ENDESA.

miento de la dinámica de liberación de H⁺ (URRUTIA, M. M. *et al.*, 1992).

Acidez cambiabile.—Incluye Al, Fe y H⁺ extraídos en KCl 1M (LIN y COLEMAN, 1967).

Bases cambiabile.—Ca, Mg, Na y K se extrajeron por el método de NH₄Cl 1M (PEECH, M. *et al.*, 1947), midiéndose los dos primeros por espectrofotometría de absorción atómica y los dos últimos por emisión. La capacidad de intercambio catiónico efectiva (CICe) se calcula por la suma de bases y acidez cambiabile.

C, N. y S.—Se determinaron con un autoanalizador LECO CHN-600 para los dos primeros y con un LECO SC-32 el azufre.

Metales biodisponibles.—De entre los extractantes empleados comunmente para determinar la fracción de metales biodisponibles se ha seleccionado el método de extracción con DPTA que ha sido aplicado en la caracterización química tanto de suelos naturales como de suelos de mina para determinar niveles críticos de toxicidad (SEVERSON y GOUGH, 1984). La solución extractante consiste en DPTA (ácido dietilen-triamin-pentacético) 0.005M, CaCl₂ 0.01M y trietanolamina 0.1M, utilizándose una relación suelo: solución de 1:2 (LINDSAY y NORVELL, 1978). En el extracto se mide Fe, Mn, Zn, Cu, Co y Ni por ICP-AES y Pb y Cd por polarografía.

RESULTADOS Y DISCUSION

Azufre, acidez actual y potencial

Los resultados obtenidos muestran que las parcelas que presentan los valores de pH en agua más bajos son las de apilado más antiguo y/o más enriquecidas en materia carbonosa (CSP, CSA, P-104) (Fig. 1a) con las que se asocian también las condiciones más oxidantes (Fig. 1c). Al igual que se señaló en el estudio de la fase líquida, se ob-

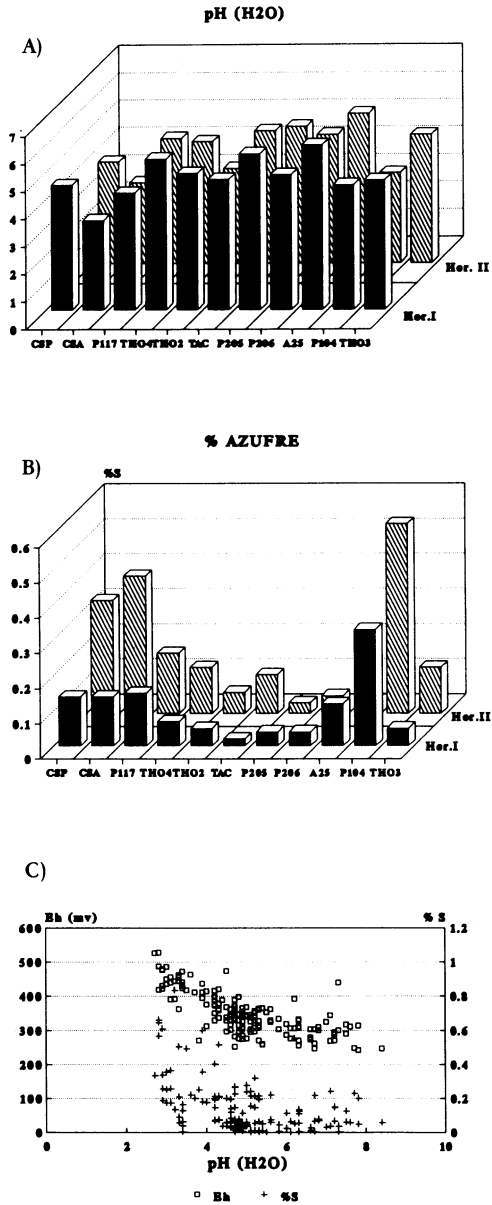


Fig. 1. a), b): Valores de pH en agua y porcentaje de azufre, respectivamente, en horizontes I y II de suelos de la Mina de Puentes. c) Relación del pH en agua con el Eh y el porcentaje de azufre.

serva un rango de variación amplio tanto dentro de la misma parcela como entre parcelas diferentes, si bien no se alcanzan valores tan extremos como los detectados en la disolución de estos suelos y en aguas de surgencia. En general los horizontes superficiales presentan valores de pH más elevados que los subsuperficiales, lo que refleja el efecto de las tareas de enmienda seguidas en el proceso de restauración. A pesar de ello el efecto más manifiesto es el de la calidad original del material escombrado, que tiene como factor determinante el contenido en azufre, mayoritariamente pirítico (Fig. 1b). Se observan los mayores niveles medios de azufre en la parcela P-104, construída sobre pizarras, seguida por las parcelas CSA y CSP sobre sedimentos terciarios ricos en arcillas carbonosas, siendo, de nuevo, los contenidos más elevados en los horizontes subsuperficiales que en los superficiales. Por tanto las parcelas anteriormente citadas son las que presentan las condiciones de mayor acidez, de forma que entre pH y S se obtienen correlaciones significativas, con un coeficiente de correlación de $r=0.45$.

Por otra parte, la evolución de la acidez obtenida en el laboratorio como producto de la oxidación total de los sulfuros con H_2O_2 , indica que, actualmente, el material no está totalmente oxidado y que todavía tiene capacidad para producir más protones si las condiciones favorecen el avance de la oxidación (Fig. 2). Haciendo una comparación entre las curvas de evolución del pH obtenidas durante la oxidación, se observan algunas diferencias en la acidez producida por los materiales de las distintas parcelas, pues mientras algunos presentan valores de pH superiores a 4 después de la oxidación total (THO4, P205), otros llegan a valores inferiores a 3 (CSP, P104, P117) o incluso inferiores a 2 (CSA). Normalmente, se puede asociar la mayor acidez potencial a los contenidos más elevados de sulfuros ($r=0.60$), si bien hay que tener en cuenta la capacidad de neutralizar ácidos del propio material; así, en general, parece que las pi-

zarras presentan una mayor capacidad de neutralización de ácidos que las arcillas carbonosas, ya que con un contenido superior en azufre presentan una menor acidez potencial. También es de destacar el hecho de que el proceso de producción de acidez se ve frenado en los horizontes superficiales, quizás como consecuencia de las tareas de enmienda que se llevan a cabo en el proceso de restauración.

Capacidad de intercambio catiónico

Todas las parcelas estudiadas muestran una baja capacidad de intercambio catiónico efectiva, con valores medios, en general, inferiores a $10 \text{ cmol}(+) \text{ kg}^{-1}$, no observándose diferencias significativas entre parcelas. Estos bajos valores tienen una clara relación con las características texturales de los materiales, que son predominantemente franco a franco-arenosos, con la propia naturaleza de la fracción arcilla (dominada por filosilicatos 1:1) y con el bajo contenido en carbono (siempre inferior a 3 % en valores medios).

El catión básico dominante en el complejo de cambio es el calcio, seguido de magnesio, sodio y potasio. Los contenidos de estos elementos muestran rangos de variación similares en los horizontes superficiales y subsuperficiales (entre 1.1 y 6.9 $\text{cmol}(+) \text{ kg}^{-1}$ para Ca, entre 0.4 y 1.6 $\text{cmol}(+) \text{ kg}^{-1}$ para Mg, entre 0.09 y 1.12 para Na y entre 0.12 y 0.58 para K). Sin embargo pueden señalarse algunas diferencias entre parcelas, observándose mayores contenidos de Ca y Mg en THO4 y P205, lo que les confiere una mayor capacidad de neutralización de ácidos; esto se constata cuando se comparan estas parcelas con otras que presentan contenidos similares de S, ya que las primeras no rebajan su pH por debajo de 4 después de la oxidación total de sulfuros en condiciones de laboratorio. Este mismo hecho se manifiesta también en la parcela THO2 en donde se observan conte-

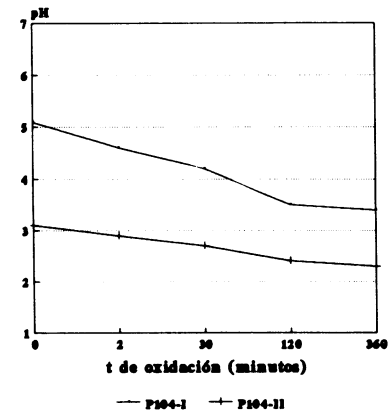
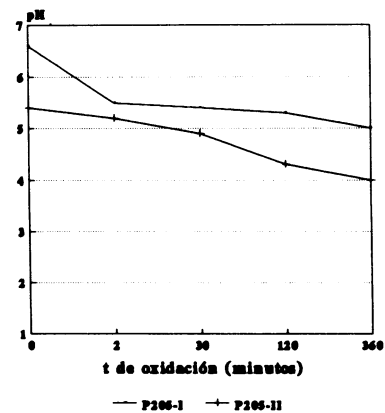
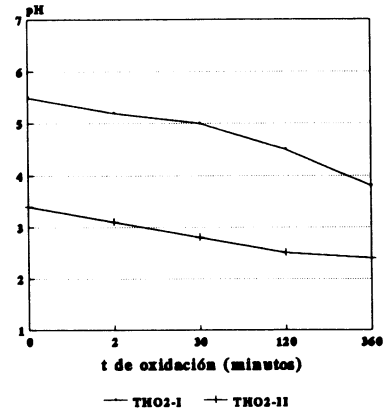
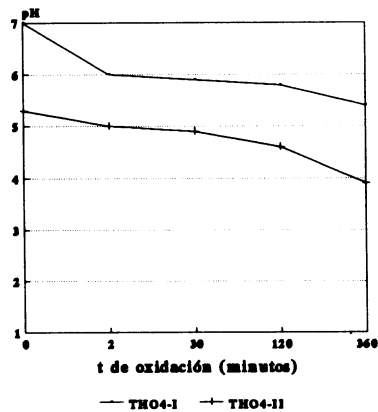
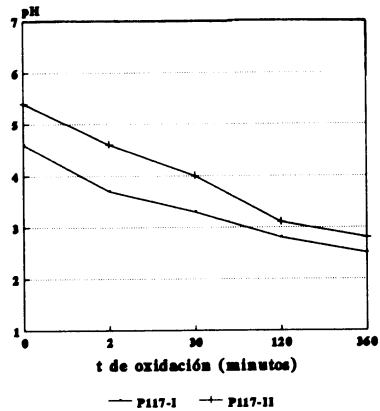
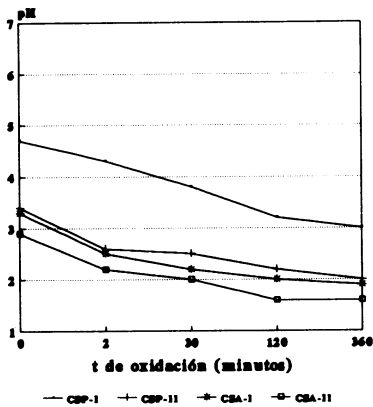


Fig. 2. Acidez potencial obtenida en los horizontes I y II de suelos de la Mina de Puentes.

nidos similares de S en los horizontes I y II resultando un pH de oxidación superior en el primero dada la mayor cantidad de bases cambiables que presenta (Fig. 3).

Como acidez cambiante se han considerado el Al, Fe y H extraídos con KCl 1M. En cuanto al Al se observa una amplia variación, con valores medios que se sitúan entre 0.13 y 4.5 $\text{cmol}(+) \text{kg}^{-1}$ según la parcela considerada. Tanto el Fe como los H^+ presentes en el complejo de cambio son siempre muy inferiores al Al y solo tienen alguna importancia en las parcelas de mayor acidez correspondientes a las construídas sobre arcillas carbonosas (CSA). El porcentaje de saturación de Al en el complejo de cambio es variable, pero generalmente inferior al

40%. Este valor es muy inferior al obtenido en suelos naturales desarrollados sobre filitas en las proximidades de la escombrera estudiada, que frecuentemente superan el 80% de saturación de Al (URRUTIA, M. M., 1989). Coincidiendo con esto se observa que las parcelas que presentan valores de saturación en Al más elevados son aquellas cuya superficie ha sido enmendada con tierra procedente de los horizontes A de los suelos de la zona. La menor saturación de Al del complejo de cambio se asocia con las parcelas construídas sobre pizarras, lo que se relaciona con la escasa evolución de este material y la baja capacidad de fijación que presenta, al tratarse de una fase inicial de alteración.

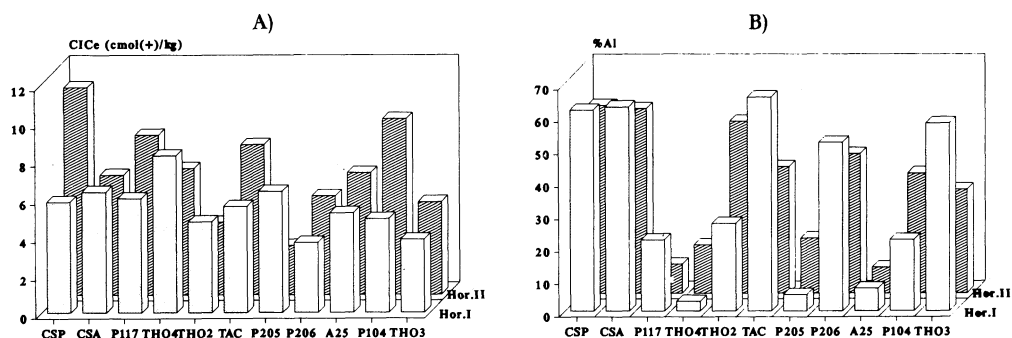


Fig. 3. a), b): Capacidad de intercambio catiónico efectiva y porcentaje de saturación en Al, respectivamente, en horizontes I y II de suelos de la Mina de Puentes.

Carbono y Nitrógeno

El carbono es quizás el parámetro que presenta menos variación entre muestras pertenecientes a la misma parcela, haciéndose más claras las diferencias entre parcelas. Las parcelas que no han sido enmendadas con un aporte de materia orgánica (P117, A25 y P104) o que ésta se ha mineralizado parcialmente (THO4 y P205) a las que se aportó gallinaza, tienen siempre un contenido en C inferior al 1%. Con contenidos medios entre 2 y 3% de carbono están las

parcelas enmendadas con tierra procedente de los horizontes A de los suelos de la zona (CSP, CSA, THO2, TAC, P206 y THO3) y los estériles inicialmente enriquecidos en materia carbonosa.

Paralelamente, la adición de tierra vegetal marca las diferencias encontradas en el contenido total de nitrógeno, obteniéndose contenidos medios superiores al 0.2% en las parcelas que la han recibido y muy inferiores a este valor, y por tanto limitante para el crecimiento vegetal, en el resto de las parcelas.

Biodisponibilidad de metales

Como test de biodisponibilidad para las plantas se ha utilizado la extracción con DTPA, obteniéndose la siguiente secuencia de solubilización: $Fe \gg Mn > Cu > Ni \geq Zn \geq Pb > Co > Cd$.

En la extracción realizada en materiales frescos del frente de excavación se ha observado una clara asociación entre el S y la mayoría de los metales, lo que apunta a los sulfuros como fuente principal de metales biodisponibles. En el caso de los sedimentos terciarios se han obtenido correlaciones altamente significativas ($r > 0.90$) de la materia carbonosa y del S asociado a ella con el Fe, Mn, Ni, Co, Zn y Cd; la falta de correlación con el Cu y la correlación negativa con el Pb hace pensar en otra fuente diferente para estos dos metales y posiblemente común a ambos, como parece indicar la correlación encontrada entre ellos ($r = 0.73$). En el caso de las pizarras se puede pensar además en fuentes adicionales a los sulfuros (como por ejemplo biotitas, oxihidróxidos de Fe...) para Mn y Ni, metales que presentan un contenido superior en este material que en los sedimentos terciarios.

Las asociaciones encontradas en los materiales frescos no están tan claras cuando se consideran los materiales apilados en la escombrera, expuestos a la intemperie y sujetos a tareas de restauración. Así, el contenido de metales biodisponibles se puede relacionar, no solo con el S sino también con la acidez del medio y el contenido de materia orgánica. Se observa, en general, un mayor contenido de metales extraíbles en los horizontes I que en los horizontes II (Fig. 4), consecuencia de una mayor capacidad de complejación desarrollada en superficie; esto coincide con los datos obtenidos en la fase líquida del suelo en los que se ve una menor concentración metálica en los horizontes superficiales (MONTERROSO *et al.*, 1992) lo que refleja la retirada de estos elementos de la disolución por las fases complejantes. Asimismo, los contenidos más al-

tos de metales extraíbles no se corresponden con los medios más ácidos, lo que parece relacionarse con el hecho de que las parcelas más ricas en sulfuros, generadoras de una mayor acidez (parcelas CSP, CSA y P104), han movilizad ya gran parte de sus metales por procesos de solubilización o descomplejación, aumentando la concentración en disolución y viéndose reducida la fracción complejada.

Comparando los niveles de metales extraídos en DTPA en los suelos de la escombrera con los obtenidos en suelos naturales de la zona, se observan valores bastante superiores en los primeros pero, en general, inferiores a los límites máximos de toxicidad propuestos para suelos de mina (SCHAFER, W. H., 1979) (Tabla I); sólo Ni y puntualmente Mn y Fe sobrepasan en alguna parcela estos límites.

CONCLUSIONES

La calidad original del material que constituye las parcelas de estudio es el que manifiesta un mayor efecto sobre la acidez actual y potencial obtenidas, asociándose los valores de máxima acidez a las parcelas que presentan mayor contenido de S. Se observa en las pizarras una mayor capacidad de neutralización de ácidos que en los sedimentos terciarios, por lo que a contenidos similares de S, se obtienen niveles de acidez mayores en el último caso.

Todos los materiales estudiados muestran, en general, una baja capacidad de intercambio catiónico efectiva, lo que se puede relacionar con las características texturales (franco, franco-arenosas), con la naturaleza de la arcilla (dominantemente filosilicatos de tipo 1:1) y con el bajo contenido en materia orgánica. De cualquier forma tanto los valores encontrados como la composición de bases del complejo de cambio no difiere significativamente de los suelos naturales de la zona.

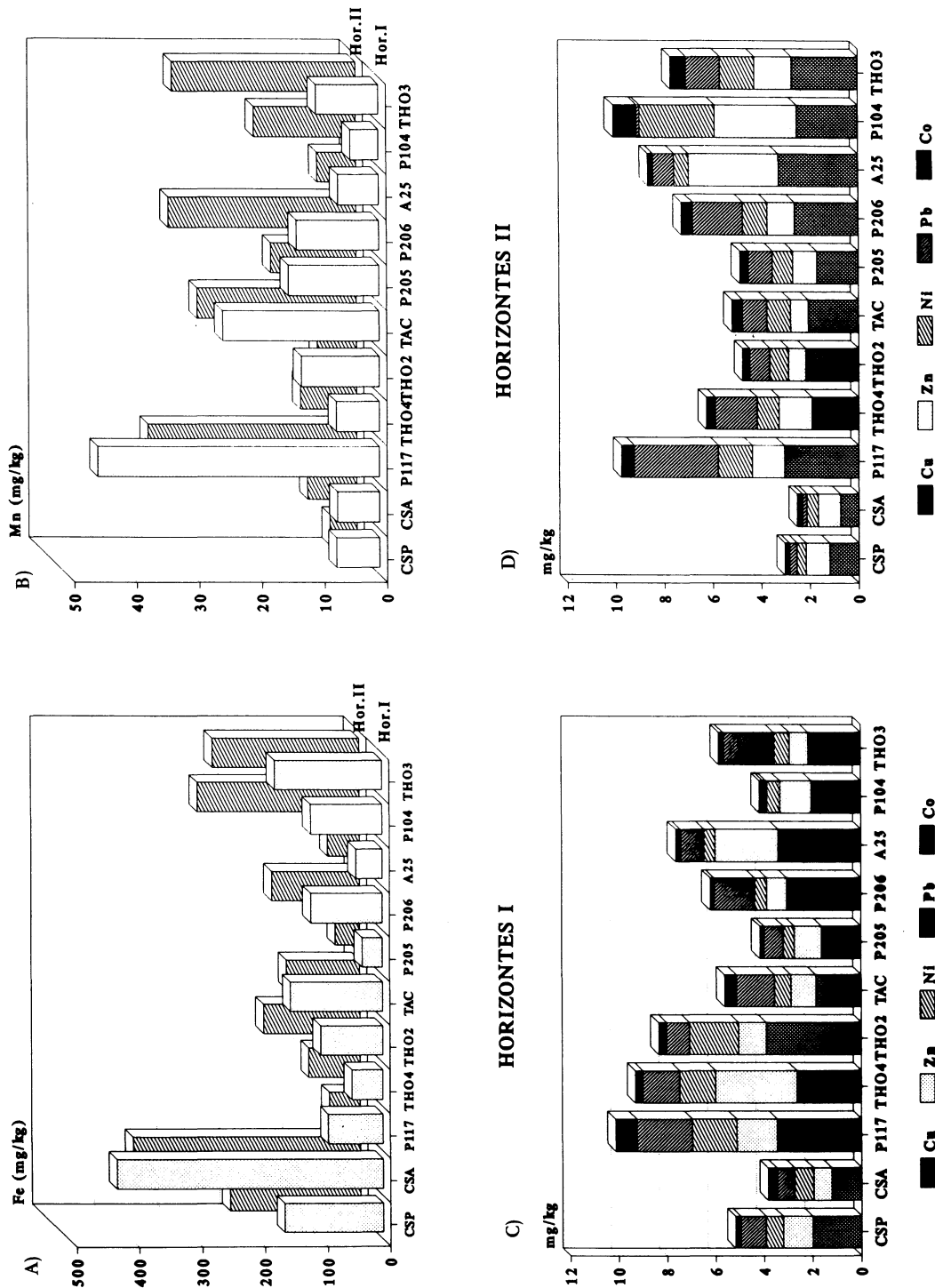


Fig. 4. a), b): Contenidos de Fe y Mn, respectivamente, en horizontes I y II de suelos de la Mina de Puentes. c), d): Valores de Cu, Zn, Ni, Pb y Co en horizontes I y II, respectivamente.

TABLA I. Niveles de metales extraídos en DTPA en suelos de escombrera y suelos naturales; límites de toxicidad propuestos para suelos de mina (SCHAFER, W. H., 1979). ($\mu\text{g g}^{-1}$).

	Escombrera		Suelos naturales	Toxicidad
	Intervalo	x	Intervalo	
Mn	0.6-97	14.0	0.16-14	60
Fe	9-624	141.2	400-16	200
Cu	0.02-6	1.2	0.22-1	40
Co	0.02-1	0.4	0.02-0.16	---
Zn	0.12-12	1.6	0.16-2	40
Ni	0.02-9	1.0	0.02-33	1.0
Cd	0.02-0.5	0.04	0-0.10	0.1
Pb	0.02-7	1.1	0.05-2	10

La saturación de Al del complejo de cambio es, en general, inferior al 40 %, lo que contrasta con lo que cabría esperar de la fuerte acidez encontrada en algunas parcelas y con los mayores valores que presentan los suelos naturales de la zona.

La fuente principal de la mayoría de los metales biodisponibles en los suelos de mina estudiados es la pirita asociada a algunos materiales estériles. En general los niveles de metales extraíbles son superiores en las capas superficiales que en las subsuperficiales lo que se relaciona con la mayor capacidad de complejación desarrollada en superficie.

Las parcelas más ácidas presentan las menores reservas de metales biodisponibles,

posible consecuencia de su previa movilización por procesos de solubilización o des-complejación inducidos por los bajos pH.

Los niveles de metales biodisponibles en la escombrera de la Mina Puentes son superiores a los obtenidos en suelos naturales de la zona pero inferiores a los límites máximos de toxicidad propuestos para suelos de mina.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al equipo de Restauración de la escombrera de la Mina Puentes y al Laboratorio Químico de ENDESA el haber hecho posible la realización de este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- DOLL, E. C.; WOLLENHAUPT, N. C.; HALVORSON, G. A.; SCHROEDER, S. A. (1984). Planing and evaluating cropland reclamation after strip mining in North Dakota. In: *Symp. Surface Coal Mining and Reclamation in Great Plains*.
- DOOLITTLE, J. J.; HOSSNER, L. R. (1988). Resources Recoverable by Surface Mining en Reclamation of Surface-Mined Lands 1-19, Hossner (Ed.), CRC Press, Inc., USA.
- LIN, C.; COLEMAN, N. T. (1967). The measurement of exchangeable aluminum in soils and clays. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 24: 444-446.
- LINDSAY, W. L.; NORVELL, W. A. (1978). Development of DTPA soil test for Zn, Fe, Mn, Cu. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42: 421-428.
- MONTERROSO, C.; ALVAREZ, E.; MACIAS, F. (1992). Composición de la disolución de suelos de la escombrera de la mina Puentes (A Coruña) en proceso de restauración ambiental. *Cuad. Lab. Xeol. Laxe*, 17: 35-44.
- PEECH, M.; ALEXANDER, L. T.; DEAN, L.; REED, J. F. (1947). Methods of soil analysis for soil fertility investigations. *U. S. Dep. Agric. Cir.*, 757, 25 pp.
- SCHAFER, W. M. (1979). Variability of minerosoils and natural soils in southeastern Montana. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43: 1.207-1.212.
- SEVERSON, R. C.; McNEAL, J. M. y DICKSON, J. J. (1979). Effects of soil preparation on DTPA-extractable elements in soils of the northern Great Plains. *Soil Science*, 128: 70-79.
- URRUTIA, M. M. (1989). Procesos ácido-base en suelos de la provincia de La Coruña. *Tesis Doctoral*. Univ. de Santiago.
- URRUTIA, M. M.; GARCIA-RODEJA, E.; MACIAS, F. (1992). Sulphide oxidation in coal-mine dumps: laboratory measurements of acidifying potential with H₂O₂ and its application to characterize spoil materials. *Env. Manag.* 16 (1): 81-89.

Recibido, 16-II-93
Aceptado, 10-VI-93