

PROCESOS BIOGEOQUÍMICOS EN SUELOS DE MINA CON PRESENCIA DE SULFUROS: I. FORMAS Y DINÁMICA DEL Fe

F. MACÍAS VÁZQUEZ, C. MONTERROSO MARTÍNEZ Y E. ALVAREZ RODRÍGUEZ.

Universidad de Santiago, Dpto. Edafología y Química Agrícola, 15706 Santiago de Compostela.

Abstract: The biogeochemical processes influencing the content, forms and dynamic of the iron in minesoils are discussed. With this aim, the various Fe fractions (exchangeable, organically bound, more or less crystalline inorganic complexes and total Fe) were analysed. These solid fractions were related to the solution Fe forms and contents and to other soil properties (Eh-pH conditions, sulphides, organic matter, CEC, and phosphorus sorption). The study was carried out on 11 reclaimed soils from the As Pontes mine dump covering a wide range of physico-chemical conditions. The total Fe content ranged between 63.9 and 343.1 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$, 4 to 98% being in free iron (dithionite-citrate extractable Fe, Fe_d). The solution concentration of Fe varied between between <0.1 and 46.7 mg l^{-1} . The results showed that the spoil nature (carbonaceous clays and slates differing in sulphide content) and the reclamation tasks undertaken (topsoiling, liming with fly ash) determine the forms and contents of Fe in the solid phase as well as in the soil solution and also its distribution between the solid and liquid phases.

Key words: Minesoils, reclamation, pyrite oxidation, iron

Resumen: Se discuten los procesos biogeoquímicos que afectan a los contenidos, formas y dinámica del Fe en los suelos de la escombrera de la mina de lignito de As Pontes (La Coruña). Para ello se han analizado las fracciones de Fe: cambiante, orgánica, formas inorgánicas de diferentes cristalinidades y total, relacionándolas con el contenido y formas de este elemento en la disolución del suelo y con otras propiedades de estos sistemas (condiciones Eh-pH, sulfuros, materia orgánica, CIC y fijación de fósforo). El estudio se realizó en 11 suelos restaurados que cubren toda la variedad de condiciones físico-químicas existentes en las escombreras de la mina debidas al tipo de material y técnica de restauración seguida. El contenido de Fe total varía entre 63.9 y 343.1 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ del que entre un 4 y un 98% se encuentra en forma libre (extraíble con ditionito-citrato, Fe_d) dependiendo del suelo. La concentración de Fe en la disolución oscila entre <0.1 y 46.7 mg l^{-1} . Los resultados muestran que la naturaleza del estéril (principalmente arcillas carbonosas y pizarras con niveles variables de sulfuros) y las tareas de restauración realizadas (adición de tierra vegetal, neutralización con ceniza) determinan el contenido y formas de este elemento tanto en la fracción sólida como en la fracción líquida, así como la distribución entre ambas fases.

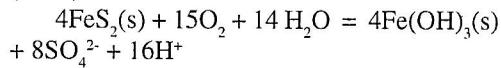
Palabras clave: Suelos de mina, restauración, oxidación de pirita, hierro

1. INTRODUCCIÓN

La presencia de sulfuros en estériles de mina es un problema común en muchos suelos

de mina, por la elevada acidez que se genera durante su oxidación. Aunque la oxidación de sulfuros es un proceso biogeoquímico complejo (Nordstrom, 1982), los productos últimos de

la oxidación son alguna forma oxidada de Fe, aniones sulfato y liberación de acidez, según la reacción general propuesta por Stumm y Morgan (1981):



que puede tener un gran número de variantes según las condiciones del medio (Kittrick et al., 1982).

Los compuestos de Fe precipitados pueden tener una gran influencia sobre las propiedades físico-químicas del suelo (estabilización de agregados, efectos cementantes, retención de PO_4^{3-} y metales pesados, etc.) por lo que tiene una implicación directa en el proceso de restauración de los suelos de mina. Además, los compuestos de Fe son componentes importantes de los sistemas tampón del suelo, especialmente en ambientes ácidos, y son indicadores sensibles del tipo de ambiente edafogenético (Ulrich, 1986; Schwertmann y Taylor, 1989).

En la mina de lignito de As Pontes (La Coruña, NW de España) existe un gran variedad de suelos construidos con materiales de distintos grados de alteración y características físico-químicas y un clima templado y lluvioso que favorece los procesos de alteración mineral y lixiviación. La presencia de pirita en algunos de estos materiales y la rápida oxidación que sufren durante el proceso de construcción del suelo de mina provocan frecuentemente la disolución de grandes cantidades de Fe y su posterior redistribución en el suelo y en las disoluciones de salida. Estas condiciones permiten realizar un estudio de la geoquímica de este elemento en una gran variedad de ambientes. En este trabajo se estudian las distintas fracciones de Fe en la fase sólida y las relaciones con el contenido y formas de este elemento en la fase líquida. Se analizan, además, los patrones de movilización e inmovilización y se relacionan con algunas propiedades de estos suelos.

2. MATERIAL Y MÉTODOS

El estudio se llevó a cabo en la escombrera

de la mina de lignitos de As Pontes (La Coruña), en actual proceso de restauración ambiental. Los estériles son muy heterogéneos y están formados principalmente por sedimentos terciarios y pizarras con contenidos variables de pirita. Las tareas de restauración, comenzadas en 1980, han sido descritas por Val *et al.* (1988), Gil *et al.* (1990) y Gil y Val (1994). Primero se realiza una selección de los estériles para la construcción de la capa superficial de las escombreras sobre la que se pretende realizar la implantación de la vegetación. Posteriormente se procede al acondicionamiento inicial del sustrato, con la aplicación de diferentes dosis de caliza o cenizas derivadas de la combustión de lignito cuando es necesario y/o a la cubrición del estéril con los horizontes orgánicos de los suelos naturales de la zona (tierra vegetal). Tras el control de la acidez, se procede a su fertilización química y/o orgánica y posterior revegetación (Val *et al.*, 1988).

En el área de restauración se seleccionaron 11 parcelas de estudio en función de la edad, naturaleza del estéril, tareas de restauración realizadas y vegetación establecida. Las muestras de suelo, tomadas a dos profundidades (I=0-15 cm, II=15-30 cm), fueron recogidas en 1990, momento en el que las escombreras llevaban entre 2 y 10 años en vías de recuperación. En la tabla 1 se presenta un resumen de las características más relevantes de los suelos estudiados y del tipo de material dominante en cada caso: tierra vegetal (TV), ceniza (Cz), arcilla carbonosa rica en sulfuros (AC), pizarras con contenidos decrecientes de sulfuros (Pz-1, Pz-2, Pz-3) y mezcla de materiales libres de sulfuros (Mz).

Las muestras fueron recogidas en condiciones de capacidad de campo y la disolución del suelo se obtuvo por desplazamiento en columna (Adams, 1974). En ella se determinó inmediatamente el pH, Eh y conductividad eléctrica. Posteriormente se filtró por 0.45 μm y se determinó Ca y Mg por AAS; Na y K por EAS; Si por colorimetría (Corey y Jackson, 1973); Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-} por cromatografía iónica; F total por electrodo ión-selectivo (Orion, 1976); Fe total

Tabla 1: Características generales de los suelos estudiados (Tipo de esteril: Sd = sedimentos terciarios, Pz = pizarras con alto (Pz-1), medio (Pz-2) y bajo (Pz-3) contenido en sulfuros, AC = arcilla carbonosa rica en sulfuros; Cz = Ceniza; TV=tierra vegetal; + = si;- = no)

Parcela de seguimiento	Tipo de esteril	Fecha de construcción	Tareas de restauración			Vegetación dominante
			Tierra vegetal	Neutralización	Fertilización orgánica	
CS.P	Sd/AC	1976	+	-	-	<i>Pinus radiata</i> <i>Castanea sativa</i>
CS.A	Sd/AC	1976	+	-	-	<i>Betula pubescens</i> <i>Eucaliptus spp.</i>
P.104	Pz-1	1986	-	Cz	-	Pratenses
P.117	Pz-2	1986	-	CaCO ₃	-	<i>Betula pubescens</i>
T.AC	Sd	1984	+	Cz	-	Pratenses
P.205	Pz-3	1986	-	CaCO ₃	Purín de gallina	Pratenses
P.206	Pz-2	1986	+	CaCO ₃	-	<i>Betula pubescens</i> <i>Quercus rubra</i> <i>Castanea sativa</i>
T.H02	Pz-1	1987	+	CaCO ₃	-	<i>Pinus insignis</i> <i>Betula pubescens</i> <i>Alnus glutinosa.</i>
T.H03	Pz-2	1987	+	-	-	<i>Pinus radiata</i> <i>Pinus pinaster</i> <i>Alnus glutinosa</i>
T.H04	Pz-3	1988	-	CaCO ₃	Purín de gallina	Pratenses
A.25	Sd+Pz-3+Cz	1988	-	-	-	Pratenses

(Fe_{org}) por colorimetría (Black, 1968). La especiación de Fe (Fe²⁺, Fe³⁺ y monómeros de Fe ligado a SO₄²⁻, OH⁻, Cl⁻ y F⁻) fue realizada por cálculo mediante el programa SOLMINEQ-88 (Kharaka, 1989).

En la fracción de suelo < 2mm se realizaron las determinaciones de pH en agua y pH en KCl N (suelo/solución = 1:2.5), reactividad al NaF (Fieldes y Perrot, 1966), carbono, nitrógeno y azufre (por combustión seca con analizadores LECO), cationes básicos de cambio con NH₄Cl N (Peech et al., 1947), índice de adsorción de fósforo (PSI) (Bache y Williams, 1971), análisis granulométrico (método Internacional) y Fe total (Fet) por ataque ácido en horno microondas

CEM MDS-81D. Distintas fracciones de Fe fueron extraídas selectivamente con KCl N (Lin y Colleman, 1967) para la fracción cambiante (Fek), pirofosfato sódico (Bascomb, 1968) para la fracción ligada a la materia orgánica (Fep), oxalato amónico/ácido oxálico a pH=3 (Blackmore, 1978) que actúa sobre las formas amorfas y compuestos organometálicos (Feo) y ditionito sódico-citrato sódico (Holmgren, 1967) para estimar el Fe libre total (Fed= formas orgánicas, inorgánicas de baja cristalinidad y óxidos cristalinos). La fracción de Fe cristalino se estimó a partir del extraído con el reactivo ditionito-citrato menos el extraído con oxalato (Fedo= Fed-Feo), las fracciones inorgánicas de baja cristalinidad se esti-

maron a partir del extraído con oxalato menos el extraído con pirofosfato (Feop=Feo-Fep). La capacidad de intercambio catiónico (CIC) al pH del suelo fue estimada como la suma de los cationes cambiabiles extraídos con NH_4Cl (Ca+Mg+Na+K) y con KCl N (H^+ +Fe+Al).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Características físico-químicas de los suelos

Los suelos, Antrosolos úrbicos según FAO-UNESCO (1990), presentan una gran heterogeneidad en sus propiedades físico-químicas, siendo lo más destacable que la composición de los materiales utilizados en su construcción, en particular su contenido en sulfuros,

juega un papel determinante en su evolución química a corto y largo plazo (tabla 2).

Los suelos sobre materiales originalmente ricos en sulfuros (AC y Pz-1), que ocupan las áreas más antiguas de la escombrera, presentan las condiciones de acidez más extrema ($\text{pH} < 4$, frecuentemente $\text{pH} < 3$). Las condiciones ácido-base del suelo mejoran progresivamente desde las áreas más antiguas hasta las más recientes, cubriéndose un amplio intervalo de valores de pH (desde 2.8 hasta 8.5, tabla 2). Las áreas de más reciente construcción, en las que se han utilizado materiales seleccionados libres o con bajos niveles de sulfuros (SI-3 y Mz), son las que actualmente presentan las mejores condiciones. En comparación con los suelos naturales de la zona, presentan un bajo contenido de materia orgánica y baja CIC, con valores más frecuentes entre 2 y $10 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$. Las respues-

Tabla 2: Datos generales de algunas propiedades de los suelos de la escombrera de la Mina Puentes: valores medios y extremos en función del tipo de material dominante.

	Tipo de material						
	TV	AC	Pz-1	Pz-2	Pz-3	Cz	Mz
pH _{H2O}	4.7 3.0-6.1	3.3 2.7-5.1	3.6 2.8-4.5	4.9 4.2-5.4	6.6 5.8-7.5	5.2 4.7-6.3	6.8 4.6-8.4
pH _{NaF}	9.7 7.9-10.7	8.0 6.7-10.2	7.9 7.1-9.6	8.4 7.3-9.8	8.5 7.3-9.4	9.6 9.1-10.2	9.3 7.8-9.8
%S	0.08 0.00-0.27	0.37 0.15-0.83	0.27 0.01-1.33	0.12 0.00-0.52	0.05 0.01-0.24	0.20 0.00-0.55	0.13 0.05-0.23
PSI *	32.5 20.4-55.1	37.6 9.5-54.9	18.2 5.0-47.9	11.3 5.3-43.1	5.9 2.4-9.4	24.8 11.0-46.9	19.1 11.6-42.9
%Arcilla	15.1 4.5-33.9	21.6 8.4-35.9	11.4 5.3-18.2	10.1 2.8-23.3	10.5 4.5-25.0	9.2 2.3-17.4	10.8 4.4-19.8
%C	2.86 1.35-4.63	3.70 0.36-9.99	0.79 0.39-2.22	0.87 0.27-2.79	0.79 0.26-1.60	1.57 0.77-3.45	0.96 0.56-2.15
CIC ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	4.81 1.90-9.94	8.68 3.94-21.90	4.88 1.39-16.00	5.24 1.39-12.03	8.09 1.82-17.18	6.38 1.32-13.25	5.79 1.20-11.62
%Al _c **	48.3 0.7-79.7	50.5 0.1-87.5	41.1 0.3-71.6	18.5 0.5-79.4	1.7 0.1-7.1	21.6 0.5-65.0	4.8 0.3-34.6

*PSI = Índice de Fijación de Fosfatos según Bache y Williams (1971)

** %Al_c = saturación en aluminio del complejo de cambio

tas al NaF son negativas ($pH_{NaF} < 9.4$) en arcillas carbonosas y pizarras, mientras que son moderadamente positivas a positivas ($9.4 < pH_{NaF} < 11$) en cenizas y tierra vegetal. La mayor capacidad de fijación de fosfatos se ha encontrado en la tierra vegetal utilizada en la restauración, heredando una característica propia de los suelos naturales de la zona, ricos en formas de Al activas al NaF. Arcillas carbonosas, cenizas y pizarras originalmente ricas en sulfuros, por este orden, le siguen en importancia y es muy baja la capacidad de fijación de las pizarras libres de sulfuros (Monterroso *et al.*, 1996).

3.2. Contenido y formas de Fe en el suelo

La diversidad de materiales con distintos grados de alteración hace que el contenido de hierro en el suelo y su distribución entre las distintas fracciones varíe ampliamente (tabla 3).

El Fet varía entre 63.9 y 343.1 $cmol_c kg^{-1}$, asociándose los mayores contenidos a las pizarras ricas en sulfuros y cenizas y los menores a arcillas carbonosas. El Fed varía entre 8.5 y 215.6 $cmol_c kg^{-1}$, con valores medios entre 35.6 y 123.6 $cmol_c kg^{-1}$ según el material dominante, asociándose los mayores contenidos a la tierra vegetal y arcilla carbonosa; valores similares

han sido obtenido en los horizontes superficiales de los suelos naturales de la zona. Las pizarras presentan valores variables, correspondiendo los más elevados a las que originalmente presentaban mayores contenidos en sulfuros (Pz-1). El mayor contenido en Fed en estas pizarras es el resultado de la precipitación del Fe liberado durante el proceso de oxidación de los sulfuros presentes.

La relación Fed/Fet varía entre 0.04 y 0.98, con valores medios entre 0.16 y 0.73. Estas relaciones indican que la mayor parte del Fe está en forma de silicatos en algunos materiales (pizarras, cenizas y mezclas), mientras que la fracción no ligada a silicatos o Fe libre es la dominante en otros (arcillas carbonosas, principalmente).

Para cuantificar y comparar las fracciones de Fe más reactivas del suelo (no ligadas a silicatos) se utilizaron distintas extracciones selectivas. A pesar de las limitaciones de selectividad de los distintos extractantes, las relaciones entre ellos pueden ser utilizadas como índices de la naturaleza de los compuestos férricos. En la figura 1 se presentan las áreas de pH-Fed que ocupan los suelos de la escombrera en función del tipo de material dominante y se sintetiza la distribución en especies típica de cada uno de ellos.

La naturaleza de los compuestos de Fe libre

Tabla 3: Fracciones de Fe: valores medios y desviación típica según los materiales dominantes del suelo.

Material	Fet	Fed	Feo	Fep	Fek	Fed/Fet
	$cmol_c Kg^{-1}$					
TV	235.2 ± 52.6	124.0 ± 46.2	52.6 ± 17.2	35.9 ± 13.4	0.03 ± 0.05	0.54 ± 0.19
AC	165.9 ± 66.6	118.7 ± 52.6	54.9 ± 25.5	27.4 ± 13.9	0.16 ± 0.10	0.73 ± 0.24
Pz-1	271.2 ± 49.9	73.0 ± 46.1	36.2 ± 34.7	3.2 ± 2.1	0.05 ± 0.05	0.27 ± 0.11
Pz-2	210.5 ± 62.8	58.0 ± 40.0	25.7 ± 23.9	8.0 ± 11.3	<0.01	0.23 ± 0.15
Pz-3	216.9 ± 47.8	41.3 ± 22.0	9.9 ± 3.2	3.2 ± 2.1	<0.01	0.19 ± 0.12
Cz	270.6 ± 66.5	61.7 ± 25.0	49.2 ± 20.1	8.6 ± 8.0	<0.01	0.23 ± 0.11
Mz	222.3 ± 24.7	35.4 ± 22.5	30.9 ± 13.2	3.7 ± 1.6	<0.01	0.16 ± 0.10

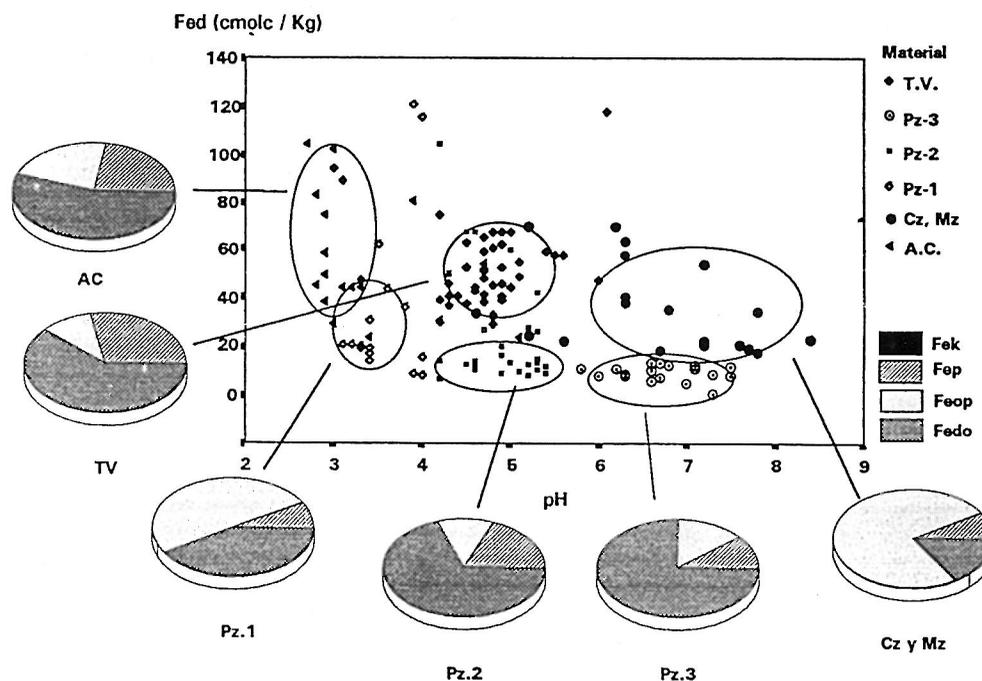


Figura 1. Contenido y formas de Fe libre en el suelo según los materiales dominantes (Fek=cambiable, Fep=orgánico, Fedo=óxidos cristalinos, Feop=óxidos de bajo grado de orden).

en la fracción sólida depende fundamentalmente del tipo de material. Así, se observa un predominio de compuestos de Fe de baja cristalinidad (Feo) en las cenizas y en las mezclas que llevan ceniza incorporada (Cz y Mz). La tierra vegetal, al igual que los horizontes orgánicos de los suelos de la zona, presenta un ligero predominio de las formas cristalinas (Fedo) sobre las amorfas, aunque éstas también representan una parte importante de la fracción total, en contraste con los suelos de áreas más cálidas y secas en los que la escasez de materia orgánica y silicatos favorecen su rápida evolución a formas cristalinas (Torrent, 1994). En las pizarras existe una gran variabilidad según el contenido original en sulfuros. Son mayoritarias las formas no cristalinas en las de mayor contenido en sulfuros, mientras que existe un predominio de las formas cristalinas en las pobres en estos compuestos.

El Fe ligado a la materia orgánica (Fep) es la forma mayoritaria de Fe amorfo en la tierra vegetal (horizontes Ah de Regosoles úmbricos y Cambisoles húmicos de la zona) y es una parte importante en las arcillas carbonosas, mientras que la proporción es muy baja en los suelos derivados de pizarras y mezclas de materiales, lo que se relaciona directamente con el contenido en materia orgánica. Entre los suelos formados a partir de pizarras existen diferencias significativas según su contenido en sulfuros y las condiciones de acidez generadas. Así, se observa una mayor proporción de complejos orgánicos en los suelos de las pizarras de menor contenido de sulfuros como resultado de una mejor implantación vegetal que favorece la rápida incorporación de mayores cantidades de materia orgánica al suelo.

Por último, el Fe de cambio (Fek) únicamente presenta contenidos apreciables en los

materiales más ácidos (AC y Pz-1), presentando una correlación significativa con el pH (fig. 2), si bien en todos los casos es una forma casi despreciable respecto al Fe total.

3.3. Contenido y formas de Fe en la disolución del suelo

La calidad del material original marca las mayores diferencias en la composición de la disolución de los diferentes suelos, encontrándose ambientes desde extremadamente ácidos (pH mínimo de 1.5) hasta alcalinos (pH máximo de 8.5) y valores de potencial redox desde 350 hasta 800 mV, parámetros que presentan entre sí una elevada correlación ($r = -0.68$, $p < 0.001$). Las condiciones más ácidas ($pH < 4.0$) y oxidantes ($Eh > 600$ mV) se han obtenido en las áreas de escombrera de apilado más antiguo, dominadas por materiales originalmente ricos en sulfuros (AC y Pz-1). En las zonas de escombrera de construcción más reciente, la mejor selección de los materiales y la adición de ceniza hacen que los valores de pH más fre-

cuentos sean superiores a 6.0 (Pz-3, Cz, Mz) (tabla 4).

Las concentraciones iónicas en la disolución de los suelos, especialmente en los más afectados por la oxidación de sulfuros, son más elevadas que las de las disoluciones de los suelos naturales de la zona, como consecuencia de la solubilización de grandes cantidades de iones tras el proceso de oxidación (SO_4^{2-} , Fe^{2+} y H^+) y la alteración acelerada de los silicatos que provocan la liberación de Si, Al, Ca y Mg, principalmente. Igualmente la composición iónica se aparta significativamente de la de los suelos naturales (Calvo *et al.*, 1987), siendo el sulfato el anion dominante, con concentraciones de hasta 3200 mg l^{-1} , y el calcio y magnesio los cationes básicos mayoritarios (hasta 580 mg l^{-1} y hasta 160 mg l^{-1}). En los suelos menos afectados por los procesos oxidativos la concentración de estos iones es sensiblemente más baja y más cercana a la de los suelos naturales de la zona.

El rango de variación obtenido para la concentración del Fe_{II} en disolución ha sido

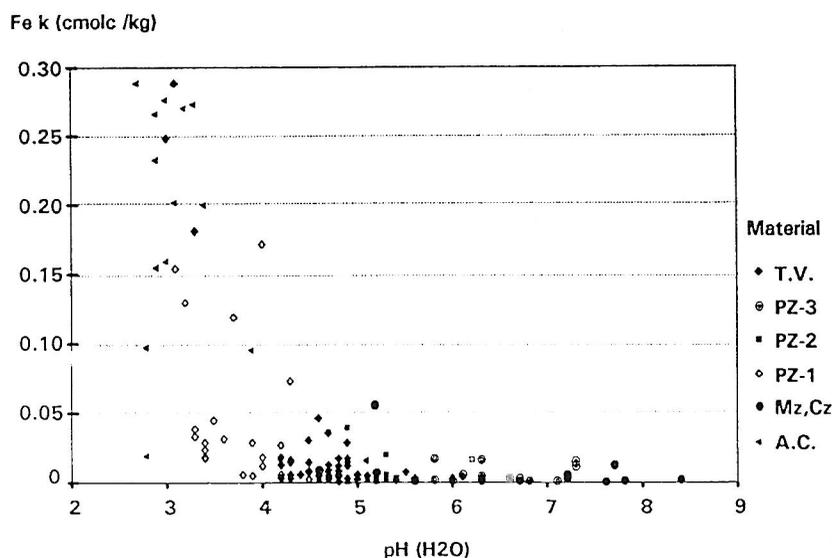


Figura 2. Relación entre el pH del suelo y el contenido de Fe cambiante según el material dominante

entre <0.01 y 45 mg l^{-1} , con valores medios entre 0.01 y 23.4 mg l^{-1} , dependiendo de la concentración en sulfuros del material original, que, a su vez es un factor clave en la determinación de las condiciones Eh-pH del medio (Macías *et al.*, 1992) (tabla 4). Los niveles de Fe en disolución presentan correlaciones altamente significativas con el pH ($r = 0.53$), Eh ($r = 0.55$) y SO_4^{2-} ($r = 0.44$). Las concentraciones más elevadas, en general $>20 \text{ mg l}^{-1}$, se han encontrado en los medios de acidez más extrema (pH <3.0) que coinciden con las condiciones

redox más oxidantes (Eh $>650 \text{ mV}$) y se dan mayoritariamente en los suelos construídos con arcillas carbonosas. A partir de pH 3.0 se produce un brusco descenso de la concentración de Fe, siendo inferior a 1 mg l^{-1} por encima de este pH e inferior a 0.5 mg l^{-1} a pH >4.0 .

La correlación con la concentración de SO_4^{2-} es menor de la esperada, si se tiene en cuenta que ambos son productos del mismo proceso (oxidación de sulfuros), ya que la solubilidad del Fe se ve rápidamente modificada por las condiciones Eh-pH, comenzando a

Tabla 4: Propiedades generales de la disolución del suelo:valores medios y extremos en función del tipo de material dominante.

	Tipo de material						
	TV	AC	Pz-1	Pz-2	Pz-3	Cz	Mz
pH	5.2 3.1-8.3	3.0 2.3-5.1	3.2 1.5-4.1	5.1 4.1-5.6	6.8 5.8-8.3	6.2 5.3-7.1	7.2 5.6-8.1
Eh(mV)	506 371-721	674 452-795	662 433-804	511 388-632	466 342-645	536 488-615	481 408-578
EC(mS cm^{-1})	0.31 0.07-1.46	1.91 0.19-3.94	2.73 0.46-7.84	1.50 0.10-3.74	0.90 0.09-4.92	1.30 0.50-1.87	0.93 0.33-3.42
SO_4^{2-} (mg l^{-1})	115 7-1572	638 45-1852	1029 136-3247	654 23-1903	276 7-2260	556 60-1464	197 23-849
Ca(mg l^{-1})	22 3-140	71 7-212	219 17-560	186 7-529	77 8-480	151 29-270	112 23-481
Mg(mg l^{-1})	5 1-20	28 2-85	45 5-161	46 2-135	15 1-60	41 9-105	29 5-156
Na(mg l^{-1})	8 2-76	10 4-25	10 5-15	26 4-107	9 4-35	21 9-58	9 4-22
K(mg l^{-1})	3.2 0.1-22	3.6 0.2-12.4	2.8 0.3-8.3	5.6 0.1-13.1	5.4 0.5-18.0	10.3 2.2-20.0	8.7 2.4-17.0
Al(mg l^{-1})	1.7 0.1-39.5	52.7 0.3-121.3	67 0.3-319.2	1.6 $<0.1-7.2$	0.1 $<0.1-0.2$	0.2 0.2-0.6	0.1 $<0.1-0.1$
Fe(mg l^{-1})	1.3 $<0.1-41.1$	23.4 $<0.1-46.7$	6.8 $<0.1-43.4$	<0.1 $<0.1-01$	0.1 $<0.1-1.4$	<0.1 $<0.1-0.2$	<0.1 $<0.1-0.3$
Si(mg l^{-1})	8.4 1.9-51.9	45.2 20.9-83.2	56.5 9.8-140.4	17.4 3.3-39.1	5.0 1.1-13.9	20.5 6.9-50.6	11.6 5.9-20.3

hidrolizarse a valores próximos a 3.0. La inmovilización del Fe liberado se refleja, además, en la relación molar $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}$, que se aparta significativamente de la teórica derivada de la oxidación de sulfuros (2:1). Sólo en los medios más ácidos se encuentran valores cercanos a esta relación ($\text{pH} < 3$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe} < 10$), habiéndose obtenido una elevada correlación entre ambos parámetros ($\text{pH} - \log(\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe})$, $r=0.57$, $p < 0.001$). Igualmente, el fraccionamiento del Fe viene determinado por las condiciones Eh-pH del medio y la concentración de SO_4^{2-} en la disolución. En los medios más ácidos y oxidantes ($\text{pH} < 3.5$ y $\text{Eh} > 600$ mV), el SO_4^{2-} contribuye de forma decisiva a la complejación del Fe, siendo la especie FeSO_4^+ la mayoritaria, seguida de Fe^{2+} y FeSO_4^0 . En estas condiciones se encuentran, además, cantidades significativas de Fe^{3+} en disolución. A medida que aumenta el pH de la disolución y descienden la concentración de sulfato y el potencial redox, el Fe^{2+} se hace dominante, seguido del FeSO_4^0 y los

monómeros hidroxilados. A valores de $\text{pH} > 5.5$, las formas hidroxiladas se hacen dominantes y son prácticamente las únicas formas presente a $\text{pH} > 6.0$ (fig. 3).

3.4. Estabilidad mineral

El estudio de los índices de saturación para distintos minerales de Fe (goethita, jarosita, $\text{Fe}(\text{OH})_{3\text{am}}$, $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ y $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ha puesto de manifiesto que, en función de la acidez del medio, se pueden encontrar diferentes fases minerales estables (Monterroso *et al.*, 1994). El sistema está siempre saturado con respecto a goethita en casi todo el rango de pH y en los medios más ácidos existe además sobresaturación para jarosita y distintos sulfatos de Fe. En las condiciones de mayor acidez, ninguno de estos minerales parece controlar la actividad del hierro en disolución, siendo la melanterita ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) el más cercano a las condiciones de equilibrio. A

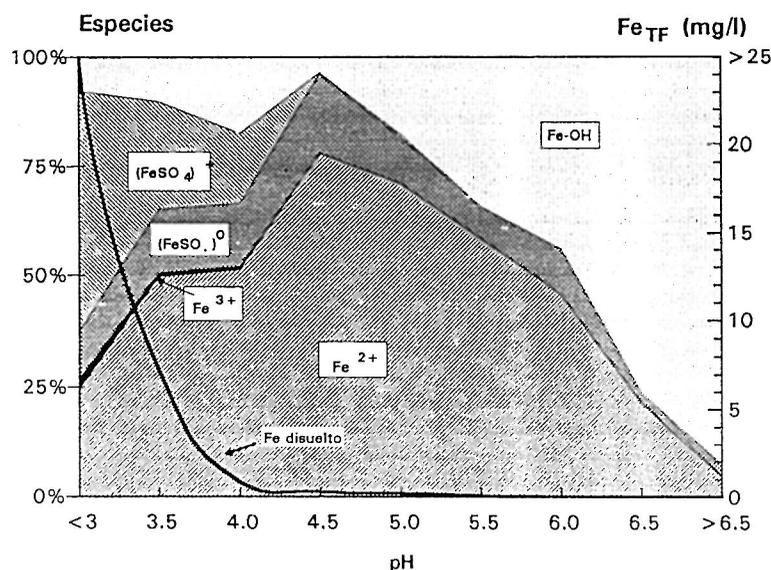


Figura 3 Concentración y distribución relativa de especies de hierro en la disolución de los suelos de la escombrera de la Mina Puentes: valores medios según el intervalo de pH.

valores de pH entre 4.0 y 6.5, el control de esta actividad parece corresponder a un sulfato básico de hierro (FeOHSO_4) y en ambientes neutros a alcalinos a un hidróxido de baja cristalinidad ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ am). La goethita es el mineral más estable en todo el rango de pH, lo que indica que las jarositas serían, en todo caso, formas metaestables.

3.5. Movilización de Fe en el suelo

La naturaleza de los materiales, en particular su contenido en sulfuros, y las condiciones biogeoquímicas generadas en la superficie de la escombrera, principalmente condiciones Eh-pH y concentraciones iónicas de la disolución del suelo, condicionan la movilización y distribución del Fe en el suelo. Este proceso afecta de forma especial a la capacidad de fijación de fosfatos del suelo y al funcionamiento de los sistemas tampón ligados al Fe.

La oxidación de los sulfuros, presentes en

algunos de los materiales originales de los suelos estudiados (piritas biogénicas en las arcillas carbonosas y piritas geológicas en las pizarras), ha provocado la liberación de Fe a la disolución del suelo. Sin embargo, la hidrólisis de este elemento comienza a ser significativa desde valores muy bajos de pH, por lo que se produce una inmovilización relativamente rápida en el suelo con precipitación secundaria de formas férricas de baja cristalinidad inicialmente. Paralelamente a este proceso, se ha observado un aumento de la fijación de fósforo en los suelos construidos con estériles ricos en sulfuros (Monterroso *et al.*, 1996), habiéndose obtenido una elevada correlación entre esta propiedad y el contenido en Feo (fig. 4). La adsorción de fosfatos también presenta una correlación significativa con las formas cristalinas (Fedc), aunque es sensiblemente más baja que con Feo, en contraste con lo que ocurre en suelos mediterráneos en los que esta propiedad está relacionada con los óxidos cristalinos debido a la escasez y rápida

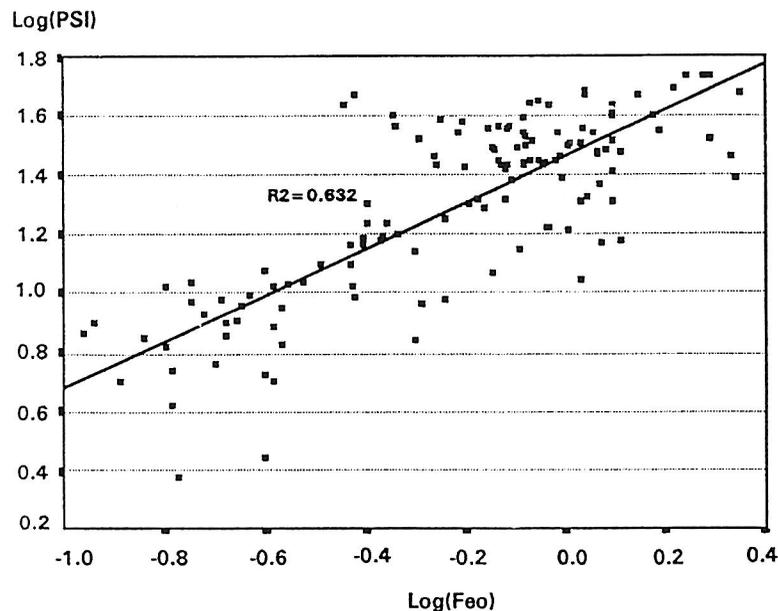


Figura 4. Relación entre el índice de sorción de fósforo (PSI) y el contenido en compuestos de Fe de baja cristalinidad (Feo)

evolución de las formas de baja cristalinidad (Peña y Torrent, 1984).

Por otra parte, los índices de saturación mineral indican la posible precipitación de hidroxisulfatos férricos y sulfatos ferrosos, minerales que podrían estar también involucrados en la retención de Fe en el suelo.

En posiciones de cambio únicamente hay cantidades significativas de Fe cuando el pH del suelo es inferior a 3, lo que se da principalmente en suelos construídos con arcillas carbonosas. El pH de estos suelos se mantiene en un estrecho rango (entre 2.8 y 3.2), lo que puede corresponder al rango tampón del Fe definido por Ulrich (1986), en el que los hidróxidos de Fe de bajo grado de orden son los principales amortiguadores de la acidez dando como productos de reacción H^+ y Fe cambiables. Un valor de pH de equilibrio similar ($pH = 3.19 \pm 0.17$) fue estimado por Miller (1979) para un sistema tampón formado por productos secundarios de la oxidación de sulfuros (ferrihidrita y jarosita, principalmente) en suelos de mina. No obstante, se ha visto que el pH de la disolución puede alcanzar valores puntuales anormalmente bajos (<2.5 , incluso <2). Esta fuerte acidez únicamente puede deberse a una oxidación tan rápida de los sulfuros que no permita el funcionamiento de los mecanismos tampón del sistema, de reacción más lenta. La entrada masiva de H^+ a la disolución y la caída drástica del pH observada en numerosos casos parece estar justificada por las condiciones generadas durante la oxidación ($pH < 4$ y $Eh > 500$ mv) que favorecen la presencia de Fe^{3+} , lo que permite que la oxidación de sulfuros prospere por medio de este ion, proceso mucho más rápido y acidificante que la oxidación por medio de O_2 molecular. En estos suelos, además, ha sido constatada la presencia de *Thiobacillus ferrooxidans* (Urrutia y Macías, 1990) (lámina 1), bacteria que asegura la catalización del proceso y el incremento de su cinética y de la liberación de H^+ . Junto a las colonias bacterianas se ha observado la precipitación de compuestos de Fe de baja cristalinidad que evolucionan a goethita, confirmando las

tendencias derivadas del cálculo de los índices de saturación mineral.

4. CONCLUSIONES

Se pone de manifiesto que la naturaleza del estéril, principalmente el contenido en sulfuros, y las tareas de restauración realizadas posteriormente, principalmente la adición de tierra vegetal y ceniza, introducen importantes diferencias en las condiciones geoquímicas generadas en los distintos suelos de la escombrera de la Mina Puentes (La Coruña, España). Las condiciones Eh-pH y las concentraciones iónicas de la disolución del suelo son los factores que mayor influencia tienen sobre el fraccionamiento de Fe y su distribución entre la fase sólida y líquida.

La elevada acidez generada en los suelos construídos con estériles ricos en sulfuros (arcillas carbonosas y algunas pizarras) ha provocado la liberación de elevadas cantidades de Fe a través del proceso de oxidación de sulfuros, mediatizada biológicamente, y de la alteración de los silicatos acompañantes. El hierro se hidroliza rápidamente y precipita inicialmente en formas secundarias de baja cristalinidad, como indica el aumento de Fe libre que experimentan estos minerales después de cortos períodos de alteración y, posteriormente, tienden a recrystalizar como goethita. En los suelos construídos únicamente con pizarras libres de sulfuros los óxidos libres de Fe son componentes muy escasos, como consecuencia de la escasa alteración de estos materiales. La complejación orgánica de Fe es poco importante y únicamente adquiere cierta significación en los materiales que ya tenían originalmente complejos orgánicos, horizontes orgánicos de los suelos del entorno (tierra vegetal) y arcillas carbonosas.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte del Proyecto *Seguimiento del comportamiento y evolución de una escombrera de estériles de minería de*

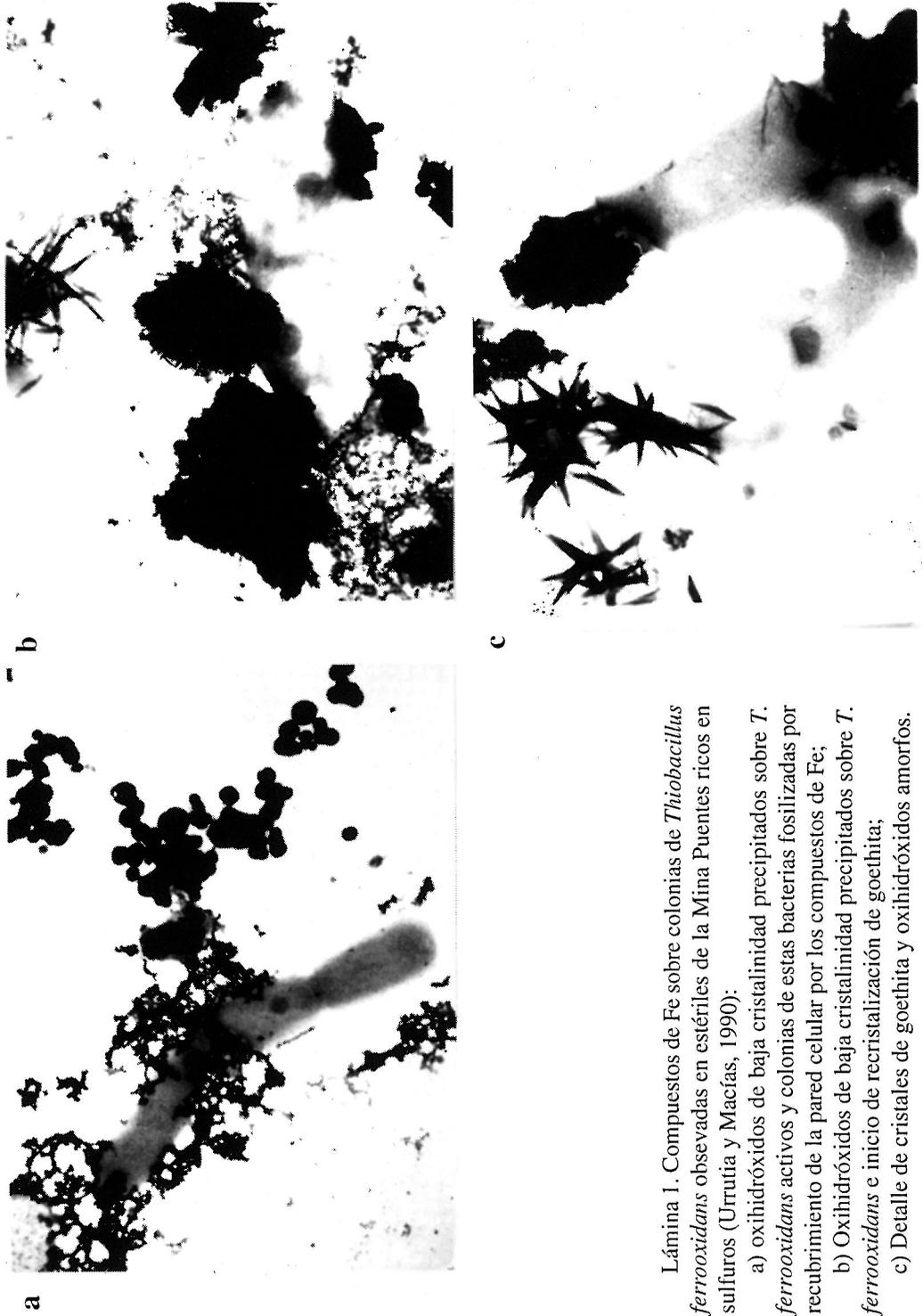


Lámina 1. Compuestos de Fe sobre colonias de *Thiobacillus ferrooxidans* observadas en estériles de la Mina Puentes ricos en sulfuros (Urrutia y Macías, 1990):

- a) oxihidróxidos de baja cristalinidad precipitados sobre *T. ferrooxidans* activos y colonias de estas bacterias fosilizadas por recubrimiento de la pared celular por los compuestos de Fe;
- b) Oxihidróxidos de baja cristalinidad precipitados sobre *T. ferrooxidans* e inicio de recristalización de goethita;
- c) Detalle de cristales de goethita y oxihidróxidos amorfos.

carbón en proceso de Restauración Ambiental. Proyecto ACE 8991ES O3K1 (1990-1993), dirigido por el Servicio de Restauración de Suelos de ENDESA y financiado por la Dirección General de Medio Ambiente de la Comunidad Europea. Los autores agradecen a los Departamentos de Química y Restauración de Terrenos de ENDESA su colaboración en los trabajos de campo y laboratorio.

REFERENCIAS

- ADAMS, F. (1974): Soil solution. En: *The plant root and its environment*, Carson E.W. (ed.). University of Virginia Press, Charlottesville, VA.
- BACHE, B.W. Y E.G. WILLIAMS. (1971): A phosphate sorption index for soils. *J. Soil Sci.*, 22:289-301.
- BASCOMB, C. L. (1968): Distribution of pyrophosphate extractable iron and organic carbon in soils of various groups. *J. Soil Sci.*, 19: 251-268.
- BLACK, C.A. (1968): Soil-Plant relationships. Jonh Wiley & Sons. London, p. 79.
- BLACKMORE, L.C. (1978): Exchange complex dominated by amorphous material (ECDAM). En: *The Andisol Proposal*, G.D. Smith (ed). Nueva Zelanda.
- CALVO, R., M. FERNÁNDEZ-MARCOS, Y A. VEIGA VILA. (1987): Composición de la solución del suelo en medios naturales de Galicia. *Anal. Edafol. Agrobiol. XLVI*: 621-641
- COREY, R.B. Y M.C. JACKSON. (1953): Silicate analysis by rapid semichemical system. *Anal. Chem.*, 25: 1233-1238.
- FAO-UNESCO. (1990): *Mapa Mundial de Suelos*. Leyenda revisada. Roma, 142 pp.
- FIELDS, M. Y K.W. PERROT. (1966): The nature of allophane in soils. J. Significance of ramdomnes in pedogenesis. *N. Z. J. Sci.*, 9: 622-632.
- GIL BUENO, A., C. VAL CABALLERO, F. MACÍAS VÁZQUEZ Y C. MONTERROSO MARTÍNEZ. (1990): Influence of waste selection in the dump reclamation at Puentes Mine. En: *Reclamation, Treatment and Utilization of Coal Mining wastes*. Rainbow (ed.). pp 203-208. Bolkema. Rotterdam.
- GIL BUENO, A. Y VAL CABALLERO, C. (1994): La escombrera de la Mina de Puentes de García Rodríguez. *Geopres*, 21:63-71
- HOLMGREN, G.G.S. (1967): A rapid citrate-ditionite extractable iron procedure. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 31: 210-211.
- KHARAKA, Y.K., D. GUNTER, A. AGGARWAL, E.H. PERKINS Y D. DEBRAAL. (1989): *SOLMINEQ-88: A Computer Program for Geochemical Modeling of Water-Rock Interactions*. Mento Park, California.
- KITTRICK, J.A., D.S. FANNING Y L.R. HOSSNER (eds). (1982): *Acid sulfate weathering*. SSSA Especial Publ. no. 10. SSSA, Madison, Wisconsin.
- LIN, C. Y N.T. COLEMAN. (1967): The measurement of exchangeable aluminum in soils and clays. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 24: 444-446.
- MACÍAS, F., M.T. BARRAL, C. MONTERROSO Y R.M. CALVO. (1992). Metales pesados en las escombreras de la Mina Puentes: Influencia de las condiciones Eh-pH. *Suelo y Planta*, 2: 139-150, 1992
- MACÍAS, F. Y R. CALVO. (1992): *Suelos de la provincia de la Coruña* (Mapa escala 1:200.000). Diputación Provincial de La Coruña (ed.), La Coruña.
- MILLER, S.D. (1979): *Chemistry of a pyritic strip-mine spoil*. Ph. D. Dissertation. Yale University, New Haven. 189 pp.
- MONTERROSO, C., E. ALVAREZ Y F. MACÍAS. (1994): Speciation and solubility control of Al and Fe in minesoils solutions. *Sci. Tot. Environ.*, 158: 31-43.
- MONTERROSO, C.; M.L. FERNANDEZ MARCOS Y E. ALVAREZ. (1996): Factors influencing phosphorus adsorption in mine soils in Galicia, Spain. *Sci. Tot. Environ.*, 180: 137-145.

- NORDSTROM, D.K. (1982): Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. En: *Acid sulfate weathering. Soil Science Society of America*, J.A. Kitrick, D.S. Fanning y L.R. Hossner (eds.), Madison, WI, 37-56.
- ORION. (1976): *Instructions manual: fluoride electrodes*. Orion Research Inc. Cambridge, MA.
- PEÑA, F. Y J. TORRENT. (1984): Relationships between phosphate sorption and iron oxides in alfisols from a river terrace sequence of mediterranean Spain. *Geoderma*, 33:283-296.
- PEECH, L., ALEXANDER, L.T. Y L.A. DEAN. (1947): *Methods of soil analysis for soil fertility investigations*. USDA Cir. nº 757.
- SCHWERTMANN, V. Y R.M. TAYLOR. (1989): Iron oxides. En: *Minerals in Soil Environments*. 2nd edition. J.B. Dixon y S.B. Weed (eds.), Soil Science Society of America. Madison, WI, 379-438.
- STUMM, W. Y J.J. MORGAN. (1981): *Aquatic Chemistry: An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. John Wiley & Sons, New York.
- TORRENT, J. (1994): Iron oxides in mediterranean soils: Properties and influences on soil behaviour. *15th World Congress of Soil Science*, Acapulco, México.
- ULRICH, B. (1986): Natural and anthropogenic components of soil acidification. *Z. Pflanzenernähr Bodenkd*, 149: 702-717.
- VAL CABALLERO, C, A. GARCÍA OLAIZOLA Y A. GIL BUENO. (1988): Restauración de la escombrera de la Mina Puentes. *VIII Congreso Internacional de Minería y Metalurgia*, Oviedo.
-