

Evolución de las Características de los Suelos Desarrollados sobre la Balsa de Flotación de una Antigua Explotación de Cobre en Galicia

/ BEATRIZ CERQUEIRA CANELO / VERÓNICA ASENSIO FANDIÑO / FLORA ALONSO VEGA
/ EMMA FERNÁNDEZ COVELO / / MARÍA LUISA ANDRADE COUCE (*)

Departamento de Biología Vegetal y Ciencia del Suelo. Las Lagoas. Marcosende 36310. Vigo. España

With the aim to analyze the changes produced by the revegetation in the chemical characteristics of soils developed on the copper flotation bank extracted from a mine located in Touro (La Coruña), three areas of study were aselected. One of them has not been a revegetated and two other revegetated, with a predominant vegetation composed of Pinus pinaster whose recovery began in 1989 and 2004 respectively. Three anthropic Regosols were selected in each area. Soils were characterized and total and DTPA and Cl_2Ca extractable heavy metal content were determined. There is a clear positive effect of revegetation in soil characteristics like increase CECe (effective cation exchange capacity), pH, and organic matter and N content. It was also observed reductions in levels of soluble sulfate adsorbed probably related to the increase of pH, indicative of liberation through drainage water and runoff. The studied heavy metal total content except Pb, decreases with the age of the introduction of vegetation, which confirms the influence of the oxidation of sulfides from which, as they have been released and transferred to plants and water. The total content of Cr and Cu in the decantation bank without vegetation and in revegetated soils exceed the limits of intervention identified in various reference guides. It is necessary to remedy the recovery through management to decrease the solubility of these metals.

INTRODUCCIÓN

El grupo principal de mineralizaciones de cobre existentes en Galicia está asociado al macizo básico de Santiago, formado casi en su totalidad por anfibolitas. El yacimiento de Arinteiro, en las proximidades de Touro, presenta mineralizaciones masivas de pirita, pirrotina y calcopirita incluidas en anfibolitas granatíferas (Pérez Otero, 1992 y Vega et al., 2004, 2005 y 2006). Este yacimiento fue explotado por Explosivos Río Tinto, S.A., y su ubicación se calcula en más de 25 millones de toneladas, con una ley de cobre de alrededor del 0,63% (IGME, 1982).

En los primeros años 80, la mina de cobre de Touro (A Coruña, España) se cerró debido a la calidad decreciente del mineral (principalmente pirrotina y calcopirita dispersa en anfibolitas) y a la disminución de los precios del Cu en el mundo. Esta explotación minera no tiene actualmente interés productivo para la extracción de cobre, pero sigue causando, desde hace ya muchos años, un fuerte impacto negativo, ya las labores de restauración y recuperación comenzaron muy recientemente.

Tuvo gran importancia por las extracciones mineras pertenecientes al complejo

minero de Riotinto-Arinteiro y fue explotado desde 1970 hasta 1986. Como consecuencia de la explotación de esta mina existe una gran superficie cubierta por escombreras, una de las cuales, denominada "balsa de decantación", es una escombrera en la que se depositaron los lodos procedentes de la extracción de cobre en la planta de flotación. Éstos fueron obtenidos, previa trituración y molienda ($< 80 \mu m$) de los materiales extraídos de la mina y posterior concentración física de la mena, por flotación. La mena molida se suspendió en agua, utilizando una corriente de aire, y los diferentes tipos de partículas se seleccionaron y clasificaron de acuerdo con el grado de humectación. Las partículas poco afines al agua quedaban retenidas, por tensión superficial, en la interfase del agua y las burbujas de aire. Estos componentes no mojados se elevaban a la superficie en forma de espuma, quedando separados de las partículas mojadas que no flotan y constituyen los lodos. Los lodos generados durante esta etapa, entre 1970 y 1986, quedaron depositados de forma incontrolada sobre el terreno y, debido a su tendencia a la oxidación y a la liberación de acidez, se cubrieron de cenizas generadas en la combustión de la corteza de eucaliptos.

Gran parte de esta escombrera no ha

sido aún recuperada, por lo que está muy expuesta a la acción del aire y el agua, lo cual facilita su oxidación y el transporte de los productos generados (sulfatos, sulfúrico) (Urrutia et al., 1987), hacia cauces fluviales y capas subsuperficiales en una amplia zona de influencia. Los oxidantes son el oxígeno y el ión Fe^{+3} en los medios más ácidos, con la intervención de bacterias catalizadoras, como los Thiobacillus. Parte de esta balsa ha sido revegetada en dos épocas diferentes, repoblando con Pinus pinaster, Erica, sp., Agrostis, sp. Ulex, sp.

El objetivo de este trabajo fue analizar los cambios producidos por la revegetación en las características químicas de los suelos desarrollados sobre la balsa de flotación del mineral de cobre extraído de la mina.

MATERIAL Y MÉTODOS

Se seleccionaron tres zonas de estudio localizadas en la provincia de La Coruña en la escombrera de la mina de Touro ($42^{\circ} 52' 34'' N$, $8^{\circ} 20' 40'' W$) formada por la antigua balsa de decantación. Una no ha sido revegetada (Balsa 1), otra con la vegetación mencionada cuya recuperación comenzó en 1989 (Balsa 2), y la tercera (Balsa 3)

palabras clave: escombrera, mina, suelos, cobre, recuperación

key words: minesoil, minespoil, copper, recovery

con vegetación análoga pero implantada en 2004, en cada una de las cuales se muestrearon tres suelos representativos (uno en cada una de ellas)

Tres Regosoles antrópicos (WRB, 2007) fueron seleccionados (figuras 1, 2 y 3) en cada zona (SB1, SB2 y SB3, respectivamente). El muestreo se realizó en el horizonte superficial AC. Se tomaron tres muestras de cada suelo y con ellas se formó una muestra compuesta que se almacenó en bolsas de polietileno. Las muestras se secaron al aire, pasaron a través de un tamiz de 2 mm y se homogeneizaron. Se tomaron 3 submuestras para realizar los análisis.

Se determinó el pH (Gutián y Carballas, 1976), el contenido de cationes de cambio, la capacidad de intercambio catiónico efectiva (Reeve Sumner, 1971, Thomas, 1982, Sumner y Miller, 1996, y Rodríguez y Rodríguez, 2002), el contenido total de C, N y S, mediante análisis elemental CNS por combustión-cromatografía en un equipo LECO-CNS 2000 y el de C inorgánico mediante combustión-cromatografía en un LECO-CNS 2000, previa eliminación de

la materia orgánica por tratamiento en mufla a a 550^o C durante 24 h.

El C orgánico se determinó por diferencia. Se determinó también el contenido total de sulfuros y el de sulfatos solubles y adsorbidos.

Se realizó también análisis químico total mediante una caracterización cuantitativa por fluorescencia de rayos X, con un espectrómetro SIEMENS SRS 3000 con un tubo con ánodo de Rodio y ventana de Berilio. Para cada muestra, se prepararon 3 pastillas de 4 cm de diámetro que se obtuvieron compactando 5 gramos de muestra finamente molida, la presión utilizada fue de 25 toneladas.

Para la cuantificación, se utilizó el programa SSQ (versión 2.1) para estimar el contenido de óxidos a partir de los datos de fluorescencia. La fiabilidad de las correcciones de la matriz aplicadas por el programa de SSQ fue comprobada comparando la línea teórica con la medida para el Rodio. Las curvas de calibrado se realizaron con pastillas de materiales de referencia certificados de suelos y sedimentos (tipo Montana, MESS, etc.)



Fig 1. Suelo de la zona SB1 (sin vegetación)



Fig 2. Suelo de la zona SB2 (con vegetación implantada desde 2004)

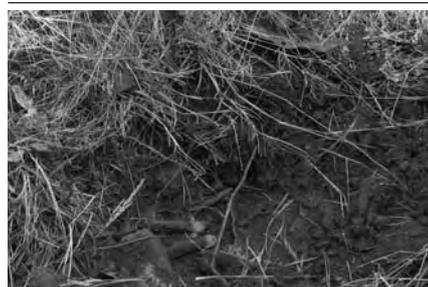


Fig 3. Suelo de la zona SB3 (con vegetación implantada desde 1989)

Se analizó el contenido disuelto y el disponible de metales pesado, el primero se determinó mediante extracción con una disolución acidificada de CaCl₂ (0,01M), de acuerdo con el método desarrollado por Houba et al. (2000). El contenido asimilable se extrajo utilizando el procedimiento del DTPA desarrollado por Lindsay y Norwell (1978). El análisis de Cd, Cu, Cr, Ni, Pb y Zn fue realizado por ICP-OES (Perkin Elmer Optima 4300 DV).

Todos los análisis se realizaron por triplicado, los datos obtenidos en las determinaciones analíticas fueron tratados estadísticamente mediante el programa SPSS versión 16.0 para Windows.

Se realizaron distintos análisis de varianzas (ANOVA) y pruebas de homogeneidad de varianzas de las variables determinadas.

En caso de homogeneidad de varianzas se realizó el test de "mínima distancia significativa" (DMS) como prueba post hoc y una T3 de Dunnett en el caso contrario. Se un análisis de correlaciones bivariadas, calculando el coeficiente de correlación de Pearson.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos figuran en la tabla 1 y en las figuras 4, 5, 6 y 7

Se aprecia claramente el efecto positivo de la vegetación en los suelos, los incrementos del pH, contenido de materia orgánica, nitrógeno y de la capacidad de intercambio catiónico efectiva así lo confirman. Las altamente significativas diferencias entre estas características, no solo entre los suelos con vegetación y los de la balsa, sino también entre los más antiguamente recuperados y los que se empezaron a reforestar en 2004, avalan el notable incremento en la calidad de los suelos.

	pH	M.O. g Kg ⁻¹	N mg Kg ⁻¹	P cmol ₍₊₎ Kg ⁻¹	CiCe
SB1	3,03	0,52c	1,8b	1,9c	5,0c
SB2	3,68b	29,23b	2,4b	3,4b	14,8b
SB3	4,30a	158,63a	6,6a	5,2a	25,7a

En cada columna letras diferentes indican diferencias significativas P<0,01

Tabla 1. Valores medios de las características generales de los suelos de las tres zonas estudiadas

La gran disminución en el contenido de S, sobre todo, en forma de sulfuro, que es la forma predominante en los suelos, indica que la revegetación favorece la oxidación que libera acidez y diversos metales de elevada toxicidad.

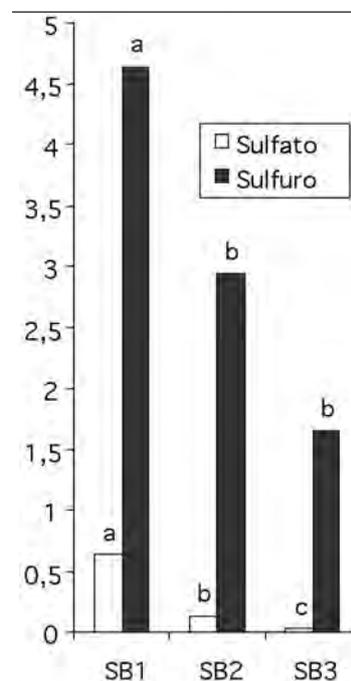


Fig. 4. Contenidos medios de SO₄²⁻ adsorbido y disuelto y de S²⁻ (g kg⁻¹) (Para cada parámetro, letras diferentes en cada suelo indican diferencias significativas p<0,05)

El incremento ostensible de la capacidad de intercambio catiónico efectiva es consecuencia del aumento del contenido de materia orgánica, lo cual contribuye, sin duda, a la adsorción de los metales más abundantes en el material de partida de estos suelos.

También disminuye el contenido de sulfato

to adsorbido y soluble, relacionado probablemente con el incremento de pH, indicativo de liberación a través de las aguas de drenaje y escorrentía (Figura 4).

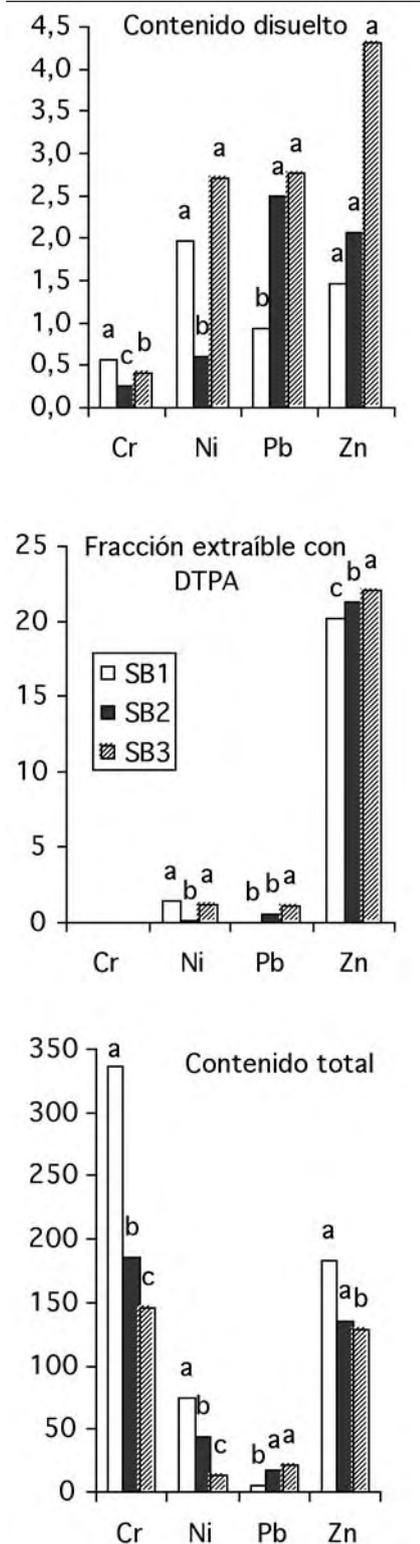


Fig. 5. Contenidos medios de Cr, Ni, Pb y Zn en los suelos procedentes de la balsa de flotación ($mg\ kg^{-1}$) (Para cada parámetro, letras diferentes en cada suelo indican diferencias significativas $p < 0,05$)

Los metales más abundantes en estos

suelos son, además del Cu, Cr, Ni, Pb y Zn (Figuras 5 y 6).

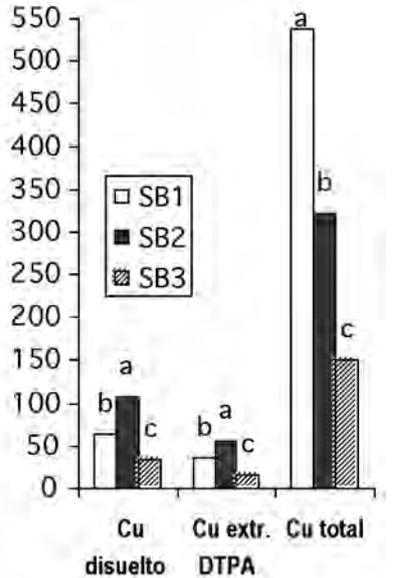


Fig. 6. Contenidos medios de Cr, Ni, Pb y Zn en los suelos procedentes de la balsa de flotación ($mg\ kg^{-1}$) (Para cada parámetro, letras diferentes en cada suelo indican diferencias significativas $p < 0,05$)

La predominancia de las formas insolubles y el escaso contenido en extraíble con DTPA, frente al contenido total indica la escasa fijación de estos metales a los componentes del suelo.

El contenido total de estos metales, excepto el Pb, disminuye con la antigüedad de la implantación de la vegetación, lo cual confirma la influencia de la oxidación de los sulfuros de los que proceden, ya que han sido liberados y transferidos a las plantas y a las aguas.

El hecho de que el contenido total de Pb sea mayor en los suelos con vegetación que en los de la balsa es atribuible a que el manejo efectuado, para proceder a la recuperación, ha dado lugar a aportes de este metal que no está presente en el material de partida de estos suelos, probablemente a través del combustible de la maquinaria utilizada.

Por otra parte la existencia de altos contenidos disueltos, incluso mayores de los extraíbles con DTPA, sobre todo de Cr, Cu, Ni y Pb se debe al bajo pH que causa la movilidad de estos metales.

El caso del Zn es diferente, es mayor el contenido extraíble con DTPA (fundamentalmente adsorbido) que el disuelto, lo cual es atribuible a que estos suelos contienen gibsita en su fracción arcilla (Vega et al., 2004) y a que este mineral forma un fuerte enlace con este metal Saha et al. (2001, 2002 y 2003), Roberts

(2001), Covelo et al. 2008).

Se ha establecido estrecha correlación positiva entre el contenido de sulfuros y los contenidos totales de Cr, Cu, Ni, Pb y Zn ($r = -0,99, 0,95, 0,93$ y $0,94$ respectivamente) lo cual, junto con la disminución de estos contenidos reflejada en las figuras 4, 5, 6 y 7, confirma que la vegetación favorece la oxidación y la liberación de estos metales que, como ya se ha indicado, proceden del material de partida que los contiene en forma de sulfuros. Sin embargo, esta correlación es negativa en el caso del Pb ($r = -0,96$), lo cual vuelve a indicar que procede de aportes externos.

Los resultados obtenidos indican que la vegetación implantada determina la recuperación de los suelos formados por la balsa de flotación; lo cual favoreció el desarrollo de horizontes: uno organomineral de 7 cm de espesor en SB2 (con vegetación desde 2004) y uno orgánico de 35 cm en el SB3 (desde 1989).

Ello contribuyó a incrementar considerablemente la calidad de la capa superficial del suelo y favoreció la disminución del contenido de elementos potencialmente tóxicos presentes en los materiales de la balsa (Figura 7).

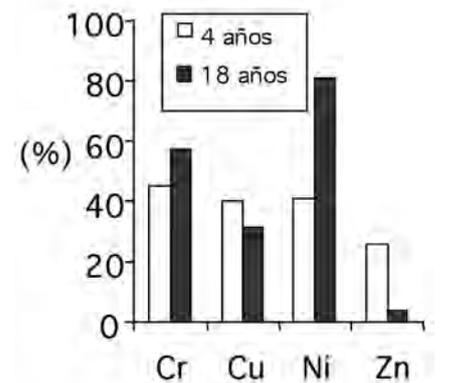


Fig. 7. Disminución de los contenidos totales de Cr, Cu, Ni y Zn a lo largo del período de recuperación

Sin embargo el incremento del contenido de Pb (> 200 veces del contenido inicial al cabo del tiempo de recuperación confirma su carácter exógeno y, dada la afinidad de la materia orgánica para adsorberlo, este elemento quedó retenido en el suelo.

Cabe señalar que los contenidos totales de Cr y Cu tanto en la balsa sin vegetación como en los suelos revegetados superan los límites de intervención indicados en diversas guías de referencia (ICRCL, 1987), índices tam-

bién superados por los contenidos de Ni en los suelos de la balsa.

Ello indica que es necesario reconducir la recuperación mediante la implantación también de especies bioacumuladoras para evitar que la continua oxidación libere al medio cantidades potencialmente tóxicas de estos elementos. Asimismo es necesario añadir enmiendas que provoquen mayor incremento del pH para alcanzar condiciones próximas a la neutralidad que favorezcan la inmovilización de estos elementos y con componentes que incrementen la capacidad de adsorción de los iones metálicos liberados en la oxidación de los materiales de la balsa.

BIBLIOGRAFÍA

- Covelo, E.F., Matías, J.M., Vega, F.A., Reigosa, M.J. & Andrade, M.L. (2008): A tree regression analysis of factors determining the sorption and retention of heavy metals by soil. *Geoderma* 147 (1-2): 75-85
- Gutián, F. & Carballas, T. (1976): Técnicas de análisis de suelos. Editorial Pico Sacro. Santiago de Compostela
- Houba, V.J.G., Temminghoff, E.J.M., Gaikhorst, G.A. & Van Vark, W. (2000): Soil analysis procedures using 0,01 M calcium chloride as extractation reagent. *Soil Sci. Anal.* 31 (9-10): 1299-1396.
- ICRCL (Interdepartmental Committee on the Redevelopment of Contaminated Land). (1987): Guidance on the Assessment and Redevelopment of Contaminated Land. Department of the Environment Interdepartmental Committee on the Redevelopment of Contaminated Land, Guidance Note 59/83: London.
- IGME. (1982): Mapa geológico de España. E.1:50000. Hoja 95. El Pino.
- Lindsay, W.L. & Norwell, W.A. (1978): Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42: 421-428.
- Pérez Otero, A. (1992): Caracterización de los suelos de mina e impactos ambientales de la explotación de sulfuros metálicos de Arinteiro (La Coruña). Tesis Doctoral. Universidad de Santiago de Compostela.
- Reeve, N. & Sumner, M.E. (1971): Cation exchange capacity and exchangeable aluminum in Natal Oxisols. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 35(1): 38-42.
- Roberts, D.R. (2001): Speciation and sorption mechanisms of metals in soils using bulk and micro-focused spectroscopic and microscopic techniques. Ph D. Thesis. University of Delaware. USA.
- Rodríguez, O. & Rodríguez, A. (2002): Comparación de la CIC en dos suelos utilizando acetato de amonio, acetato de sodio y cloruro de amonio. *Rev. Fac. Agr. LUZ.* 19(3): 253-263.
- Saha, U.K., Iwasaki, K. & Sakurai, K. (2003): Desorption behavior of Cd, Zn and Pb sorbed on hydroxyaluminum- and hydroxyaluminosilicate-montmorillonite complexes. *Clays Clay Mineral.* 51 (5): 481-492.
- _, Taniguchi, S., Sakurai, K. (2001): Adsorption behavior of Cadmium, Zinc, and Lead on Hydroxyaluminum- and hydroxyaluminosilicate-montmorillonite complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65: 694-703.
- _, _ & _ (2002): Simultaneous adsorption of Cadmium, Zinc, and Lead on hydroxyaluminum- and hydroxyaluminosilicate-montmorillonite complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66: 117-128.
- Summer M.E., Miller, W.P. (1996): *Methods of Soil Analysis, Part 3, Chemical Methods.* SSSA Book Series vol. 5, Soil Sci. Soc. Am., Madison, WI.
- Thomas, G.W. (1982): Exchangeable cations. In: A.L. Page, R.H. Miller, D.R. Keeney, (eds.). *Chemical and microbiological properties.* Part 2. 2nd ed. *Agronomy. Monogr. nº . 159-165.* ASA and SSSA. Madison, WI
- Urrutia, M., Graña, J., Romero, R., García, C. & Macías, F. (1987): Procesos de oxidación de pirita en medios superficiales: potencial acidificante e interés para la recuperación de suelos de Mina. *Revista de Xeoloxía Galega e do Hercínico Peninsular. Cuad. Lab. Xeol. Laxe.* 11: 131-145
- Vega, F.A., Covelo, E.F. & Andrade, M.L. (2005): Limiting factors for reforestation of mine spoils from Galicia (Spain). *Land Degradation and Development* 16 (1): 27-36
- _, _ , _ & Marcet, P. (2004): Relationships between heavy metals content and soil properties in minesoils. *Analytica Chimica Acta* 524 (1-2): 141-150
- _, _ & _ (2006): Competitive sorption and desorption of heavy metals in mine soils: Influence of mine soil characteristics. *J. Colloid Interface Sci.* 298: 582-592.
- WRB. (2007): IUSS Grupo de trabajo WRB. Base Referencial Mundial del recurso Suelo. Primera actualización 2007. Informes sobre Recursos Mundiales de Suelos, nº 103. FAO Roma