

Presencia de Alunita y Otros Sulfatos de Aluminio en los Drenajes Ácidos de la Minería de Carbón del Bierzo (León)

/ EDUARDO VILLA BERMEJO * / SARA ALCALDE APARICIO / EDUARDO ALONSO HERRERO / MANUEL VIDAL BARDÁN

Área de Edafología y Química Agrícola. Universidad de León. Avda. de Portugal, 41, E-24071-León (Spain).

The Luarca shales and acid mine drainage of strip mining coal has the potencial for producing acidic conditions in La Silva stream (Torre del Bierzo, León, Spain). This natural occurrence of highly acidic environment increase the rates of chemical weathering. There has been characterized the colloid fraction as Alunita [$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$] and Jurbanite [$AlOHSO_4$]. The X-rays diffraction of desiccated precipitates confirms these results.

INTRODUCCIÓN

Las condiciones medioambientales de marcada acidez favorecen la contaminación metálica y, en general, la de carácter inorgánico. Un caso particular lo constituye la minería energética. Normalmente, la pirita (S_2Fe) está asociada al carbón como consecuencia de las condiciones reductoras que prevalecieron durante su depósito y formación. Las operaciones extractivas de este recurso llevan consigo la inevitable oxidación de la pirita y la consiguiente generación de lixiviados ácidos en las escombreras de estériles. Como resultado de la fuerte acidez generada, se reactiva e incrementa la alteración hidrolítica mineral. La mayoría de los elementos metálicos son solubles a valores de pH ácidos y en ambientes oxidantes. Bajo tales condiciones, estos elementos no son adsorbidos por los sesquióxidos de hierro, al predominar la protonización de sus grupos funcionales $-OH$ y, como resultado, el incremento de cargas positivas (Deutsch et al., 1997).

En tales ambientes, muchas fases minerales pueden estar disueltas y precipitadas simultáneamente durante las fases de neutralización. Por otra parte, los procesos de adsorción-desorción de H^+ y de elementos metálicos, tanto sobre la superficie de los minerales preexistentes como sobre los precipitados de hidróxidos de Fe y de Al, influyen sobre la intensidad de la pluma ácida contaminante. Muchas de las reacciones de especiación metálica son pH-dependientes bajo el

amplio intervalo de pH (<2 a >8) en el que tiene lugar los procesos de acidificación y neutralización.

En el presente trabajo se estudia la especiación química de los precipitados blancos de sulfatos ácidos de Al que se generan en el arroyo de La Silva (Torre del Bierzo, León). El mencionado arroyo tiene su cabecera en el puerto del Manzanal y es tributario del río Tremor. A lo largo de los pocos más de 8 km de cauce, La Silva recibe los drenajes ácidos ecotóxicos procedentes tanto de las pizarras de la formación de Luarca del alto del Manzanal (reactivadas por la construcción de la autovía A 6), como de las escombreras y bocaminas de las explotaciones de antracita existentes aguas abajo.

MATERIAL Y MÉTODOS

Aunque las aguas del arroyo de La Silva y del río Tremor han sido objeto de estudio por los autores a lo largo de una campaña de muestreos mensuales (años 2006-2008), los análisis que se presentan corresponden al mes de marzo del 2008, momento en el que el lecho del cauce bajo de La Silva presentaba la máxima cantidad de precipitados coloidales de color blanco. Simultáneamente se muestreó el cauce alto, a la altura de la localidad de La Silva (León), como cerca de la desembocadura con el Tremor, en Torre del Bierzo (León).

Las determinaciones in situ fueron la temperatura ($^{\circ}C$), pH, O_2 disuelto ($mg\ L^{-1}$), Eh

punto muestreo	T $^{\circ}$ ($^{\circ}C$)	pH	CE ($\mu S\ cm^{-1}$)	Eh (mV)	O $_2$ ($mg\ L^{-1}$)	R.S. ($g\ L^{-1}$)
Cabecera	9.0	3,15	1390	746	5.90	1.146
Torre del Bierzo	9.0	4,35	721	546	5.75	0.509

Tabla 1. Parámetros físicos y químicos

punto muestreo	Cl $^{-}$ ($mg\ L^{-1}$)	SO $_4^{2-}$ ($mg\ L^{-1}$)	CO $_3H^{-}$ ($mg\ L^{-1}$)
Cabecera	72.5	618.0	<5
Torre del Bierzo	20.7	294.0	<5

Tabla 2. Analítica de aniones y fraccionamiento isotópico

punto muestreo	Al ($mg\ L^{-1}$)	Ca ($mg\ L^{-1}$)	Cu ($mg\ L^{-1}$)	Fe ($mg\ L^{-1}$)	K ($mg\ L^{-1}$)	Mg ($mg\ L^{-1}$)	MN ($mg\ L^{-1}$)
Cabecera	73.0	24.5	0.44	9.5	0.70	26.9	2.53
Torre del Bierzo	12.9	46.3	0.10	1.79	1.22	33.3	2.38

punto muestreo	Na ($mg\ L^{-1}$)	Ni ($mg\ L^{-1}$)	Zn ($mg\ L^{-1}$)	Cd ($mg\ L^{-1}$)	As ($mg\ L^{-1}$)	Co ($mg\ L^{-1}$)	Si ($mg\ L^{-1}$)
Cabecera	40.7	1.10	0.85	<0.03	<0.5	0.64	2.18
Torre del Bierzo	12.3	0.32	0.27	<0.03	<0.5	0.17	2.96

Tabla 3. Analítica de cationes

palabras clave: El Bierzo, antracita, pirita, alunita, jurbanita

key words: El Bierzo, anthracite, pyrite, alunite, jurbanite

punto muestreo	fase mineral	IS*	Sólidos disueltos (moles L ⁻¹)	-logKsp
Cabecera	Jurbanita [Al(OH)SO ₄]	-0,049	0,0	-17,8
Torre del Bierzo	Jurbanita [Al(OH)SO ₄]	+0,393	2,0289*10 ⁻⁴	-17,8
Torre del Bierzo	Basaluminita [Al ₄ (OH) ₁₀ SO ₄]	+0,514	0,0	-116,0
Torre del Bierzo	Alunita [KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆]	+2,120	2,7642*10 ⁻⁵	-85,6

* IS-índice de saturación; Ksp-K producto de solubilidad

Tabla 4. Resultados de la especiación

(mV) y CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$). Además del residuo seco, el protocolo analítico consistió en la determinación, por electroforesis capilar, del contenido de cloruro, sulfatos y bicarbonatos; también, y mediante absorción atómica, los contenidos de Al, Fe, Cu, Zn, Ni, Mn, Co, Cd, As, Ca, Mg, Na y K.

También se muestreó agua del cauce bajo del arroyo de La Siva con la finalidad de decantar y obtener suficiente cantidad de flóculos blancos para que, después de su secado natural al aire, el residuo seco se pudiese analizar mediante difracción de rayos X.

El software de modelización geoquímica utilizado fue el Visual MINTEQ, ver.2.53 (Gustafsson, 1997).

DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Los resultados del análisis se exponen en la *tabla 1, 2 y 3*. En primer lugar, cabe destacar, como resultado de la mayor acidez en el curso alto del arroyo, que las concentraciones más elevadas de elementos metálicos se registran en la cabecera del arroyo: Al, Cu, Fe, Ni, Zn y Co. Por el contrario, y como reflejo de la intensa alteración hidrolítica que experimentan las cloritas, moscovita, biotita, cloritoides y cuarzo, minerales presentes en las pizarras y filitas del Estefaniense de la cuenca carbonífera del Bierzo (IGME, 1973), los contenidos de Ca, Mg y K aumentan aguas abajo.

La especiación química muestra como en la localidad de La Silva (cabecera del arroyo) todos los índices de saturación (IS) resultan negativos (*Tabla 4*) y, por tanto, las fases minerales de sulfatos de Al se encuentran por debajo de la saturación, a excepción de la Jurbanita que muestra un valor muy próximo a 0,0. Sin embargo, aguas abajo, donde abundan los coloides y precipitados blancos, los IS de la Jurbanita,

Basaluminita y Alunita prueban situaciones de sobresaturación, muy especialmente de Alunita. Estos resultados están en consonancia con los valores de pH obtenidos en la cabecera y aguas abajo, dado que la Alunita neutraliza más eficazmente la acidez que los otros sulfatos de Al (Filipek et al., 1987).

De la misma manera, las experiencias de Nordstrom y Ball (1986) demuestran que los contenidos de Al disuelto se incrementan a medida que el pH decrece por debajo de un valor, aproximadamente, de 4,6; este aumento de Al resulta paralelo al que experimentan, a su vez, los sulfatos, sugiriendo que, bajo estas condiciones concretas, el Al no es reactivo. Esta es la pauta de comportamiento del Al y de los SO_4^{-2} en la cabecera del arroyo de La Silva.

El análisis de difracción de rayos X del residuo seco blanco correspondiente al cauce bajo del arroyo corrobora la presencia Alunita. Las reflexiones obtenidas de 0,571; 0,495; 0,349; 0,298; 0,229 y 0,174 nm son de diagnóstico de este sulfato secundario.

BIBLIOGRAFÍA

Deutsch, W.J. Martin, L., Early, L.E. & Serne, R.J. (1997): Methods of minimizing groundwater contamination from in situ leach uranium mining. Pacific Northwest Laboratory, Final Report NUREG/CR-3709.

IGME (1973): Mapa Geológico de España; Hoja 159, Bembibre.

Filipek, L.H. Nordstrom, D.K. & Ficklin, W.H. (1987): Interaction of acid mine drainage with waters and sediments of West Squaw Creek in the West Shasta Mining District, California. *Envir. Sci. & Technol.*, 21(4), 388-398.

Gustafsson, J.P. (1997): The program is based on MINTEQA2 VER.4.0. Dept of Land and Waters Resources Engineering

Stockholm, Swedwn.

Nordstrom, D.K. & Ball, J.W. (1986): The geochemical behavior of aluminium in acidified surface waters. *Science*, 232, 54-56.