

Efecto del Tratamiento con Tecnosoles en la Recuperación de Escombreras de Mina Ricas en Sulfuros Metálicos

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

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

With the aim to analyze the effect of the treatment of minespoils with technosols, three areas in Touro mine were selected. One of them is an untreated minespoil and other two were treated with two technosols manufactured with two kind of mixtures of residues. T1 technosol consists in a mixture of mussel dejections and sludges and ashes coming from a paper mill with eucalyptus wood fragments. T2 treatment consist in a mixture of the same ashes and sludges with the residues of the cleaning of the mussel culture rafts. Selected soils were characterized. Also, total, DTPA-extractable and total dissolved contents of Cu, Ni, Pb and Zn were determined. These soils have a total Cu content higher than the intervention limit of diverse reference guides and in the case of treated minespoils Zn content is also higher than these reference guides. Mussel shells aported with technosol T2 increase carbonates and organic matter content and increase pH value therefore metals can be fixed, consequently soluble metal content is higher with the treatment T1 than with T2.

INTRODUCCIÓN

El grupo principal de mineralizaciones de cobre existentes en Galicia está asociado al macizo básico de Santiago, formado casi en su totalidad por anfíbolitas. Los yacimientos presentan mineralizaciones masivas de piritita, pirrotina y calcopirita incluidas en anfíbolitas granatíferas (Pérez Otero, 1992 y Vega et al., 2004, 2005 y 2006).

Estos yacimientos tuvieron gran importancia por las extracciones mineras pertenecientes al complejo minero de Riotinto-Arinteiro el cual fue explotado desde 1970 hasta 1986, lo cual dio lugar a una gran superficie cubierta por escombreras, zonas de corta, de labores y de infraestructuras, 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.

En los primeros años 80, la mina de cobre de se cerró y, posteriormente, otra empresa obtiene material para la capa de rodadura de carreteras, tanto directamente de la roca, como de las escombreras de las antiguas explotaciones, con lo cual las escombreras tienen actualmente gran tamaño; estando constituidas por la roca fácilmente oxidable que no es adecuada para el citado uso.

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 que no se ha restaurado, ni recuperado, más que muy parcialmente.

La riqueza en sulfuros de hierro y cobre en la anfíbolita, junto con la exposición de una gran superficie de la misma en el material fragmentado acumulado en los taludes, dan lugar a una rápida meteorización, con oxidación de sulfuros y liberación de H⁺ a las zonas más próximas (Pérez Otero, 1992). Además la existencia de elevados contenidos de metales pesados, no sólo Cu y Fe, sino también Ni, Mn, Cr, Pb y Zn, junto con la posibilidad de aumento de su solubilidad al disminuir el pH, causan fuerte contaminación de las aguas y los suelos por los que circulan.

Por tanto, las escombreras son, potencialmente, extraordinariamente contaminantes debido a numerosos factores (Monterroso y Macías, 1998, Merino et al., 1998, Monterroso et al., 1999). El principal problema deriva de su alto contenido de cobre, de la posibilidad de acidificación y contaminación de arroyos, ríos y aguas subsuperficiales. Esto se agravaría, de modo muy significativo con el deficiente manejo de las escombreras, con aportes que puedan aumentar la toxicidad, así como el diseño actual de las mismas, con fuertes pendientes y formadas por grandes fragmentos de roca fácilmente

te oxidable, lo que favorece la escorrentía y la infiltración. Análisis realizados en 1991 (C.S.I.C., 1991) y 1996 (E.P.T.I.S.A., 1996) demostraron contenidos de cobre entre 300 y 700 mg kg⁻¹ en muestras completas de las escombreras y 700-1200 mg kg⁻¹ en la fracción fina (diámetro de partícula < 50µm), que constituye entre el 3-6% del conjunto. Asimismo Pérez y Calvo de Anta (1992) encontraron que los horizontes superficiales de muchos suelos en la vecindad de la mina de Touro tenían niveles de Cu que excedían 100 mg kg⁻¹.

Como ya se ha indicado, se está acometiendo una restauración parcial de algunas de las escombreras, procediendo al aporte de tecnosoles fabricados con distintos materiales residuales.

El objetivo de este trabajo fue analizar los cambios producidos en los suelos de escombrera causados por los aportes de dos tecnosoles para estimar, en función de sus características, si favorecen la recuperación y controlan la liberación de sustancias potencialmente tóxicas al entorno más próximo.

MATERIAL Y MÉTODOS

Se seleccionaron tres zonas de estudio localizadas en la provincia de La Coruña en las escombreras de la mina de Touro (42° 52' 34" N, 8° 20' 40" W). Una no ha sido tratada y carece de

palabras clave: escombrera, mina, suelos, tecnosoles. recuperación

key words: minespoil, minesoils, technosoils, suelos, recovery.

vegetación (E1), otras dos han sido tratadas con tecnosoles en Abril del 2007, una con un tecnosol de aproximadamente 15 cm de espesor constituido por un 35 % de biodepositos de batea de mejillón, un 35 % de residuos de una industria de pasta para papel (lodos y cenizas de biomasa) y un 30% de madera de eucalipto triturada (T1) y la otra con otro tecnosol de 20 cm de espesor constituido por un 50 % de desdoble de mejillón y otro 50% de los residuos arriba mencionados (lodos de depuradora y cenizas de biomasa de una industria de pasta de papel (T2).

Tres suelos (tecnosoles según BWR, 2006) fueron seleccionados en cada zona (SE1, SE2 y SE3, 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 y Sumner, 1971, Thomas, 1982, Summer y Miller, 1996, y Rodríguez y Rodríguez, 2002), el contenido total de C, N y S mediante análisis elemental CNS por combustión-cromatografía sobre la muestra en un equipo LECO-CNS 2000 y el de C inorgánico mediante combustión-cromatografía sobre la muestra en un LECO-CNS 2000, previa eliminación de la materia orgánica por tratamiento en mufla a 550°C durante 24 h. El C orgánico se determinó por diferencia.

Se realizó también análisis químico total mediante una caracterización cuantitativa por fluorescencia de rayos X, mediante 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.).

Se analizó el contenido disuelto y el disponible de metales pesados, el primero se determinó mediante extracción con una disolución acidificada de CaCl_2 (0,1M), 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. Como pruebas por hoc, en caso de homogeneidad de varianzas se realizó el test de "mínima distancia significativa" (DMS) y en el caso contrario T3 de Dunnett.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La característica más sobresaliente de los suelos de la escombrera que no recibió tratamiento alguno es la absoluta carencia de vegetación debida fundamentalmente a la baja calidad de estos suelos (Figura 1, Tabla 1).

La escombrera tratada con el tecnosol T1 (Figura 2) muestra una gran proliferación de *Erigeron canadensis*, L. y, en menor proporción, *Solanum nigra*, L. y *Medicago sativa*, L.

En la escombrera tratada con T2 (Figura 3) abundan también *Erigeron canadensis*, L. y *Brassica napus*, L. además de las especies mencionadas en la T1.

Asimismo en estos dos últimos casos se ha desarrollado un horizonte organomineral de 15 y 20 cm de espesor, respectivamente constituido sobre todo por los componentes del tecnosol respectivo y con materia orgánica procedente también de los restos de la vegetación que soportan.

Las características generales de los suelos estudiados figuran en la tabla 1.

El pH es inferior a 3 en la escombrera sin tratamiento, de ahí la carencia de vegetación. El aporte de los diferentes



Fig. 1. Escombrera



Fig. 2. Escombrera tratada con T1



Fig. 3. Escombrera tratada con T2

tecnosoles tiene un efecto favorable en el pH ya que aumenta hasta casi 5 con el T1 y supera el valor de 7 con el T2

Soli	pH	M.O. (g kg ⁻¹)	Carbonatos (g kg ⁻¹)
SE1	2,82c	6,15c	2,78b
SE2	4,95b	359,30a	2,08b
SE3	7,29a	187,17b	89,58a

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

Tabla 1. Características generales. Medidas de los suelos estudiados

El contenido de materia orgánica aumenta extraordinariamente, es superior en el suelo tratado con T1, prácticamente el doble que con T2, y el de carbonatos es muy superior en el suelo tratado con T2 debido al alto contenido de este componente en las conchas en este residuo (Figura 4), mientras que apenas varía el de la escombrera tratada con T1.



Fig. 4. Restos de conchas de mejillón en la escombrera tratada con T2

En las figuras 5 y 6 se representan los contenidos totales, extraíbles con Cl₂Ca (total disuelto, Houba et al., 2000) y con DTPA de Niquel, Plomo, Cobre y Zinc, respectivamente en los tres tecnosoles seleccionados para realizar este estudio.

Al comparar el contenido total de metales pesados de la escombrera original con las tratadas con ambos tecnosoles, se aprecia un aumento de los contenidos de Pb y Zn en éstas, debido a los diferentes tipos de residuos utilizados para la elaboración de estos tecnosoles, superando en el caso del Zn los límites de intervención del ICRL (1987). El elevado incremento en la T1 es atribuible fundamentalmente a que las deyecciones utilizadas contienen también metales procedentes del fondo de la ría

El contenido total de Cu supera en todos los suelos estudiados los límites de intervención mencionados.

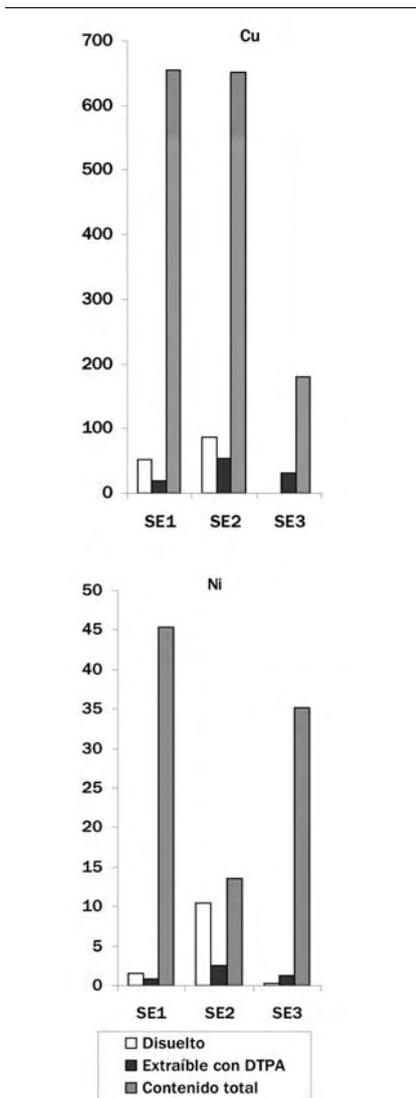


Fig. 5. Contenidos de Cu y Ni

Ello es debido al material original de la escombrera que posee alta concentración de este metal.

En la escombrera tratada con T1, los contenidos disueltos de los metales mencionados son superiores a los extraíbles con DTPA, por tanto presentan altas concentraciones en la solución del suelo, lo cual se explica por el pH ácido que facilita la solubilidad y movilidad de estos cationes.

En los suelos de la escombrera tratada con T2 el contenido disuelto es menor que la fracción extraíble con DTPA debido también, en este caso, al pH, prácticamente neutro, alcanzado con el tratamiento recibido, sobre todo por los aportes carbonatados.

Esto concuerda con diferentes referencias bibliográficas que indican que, en general, la solubilidad de los metales

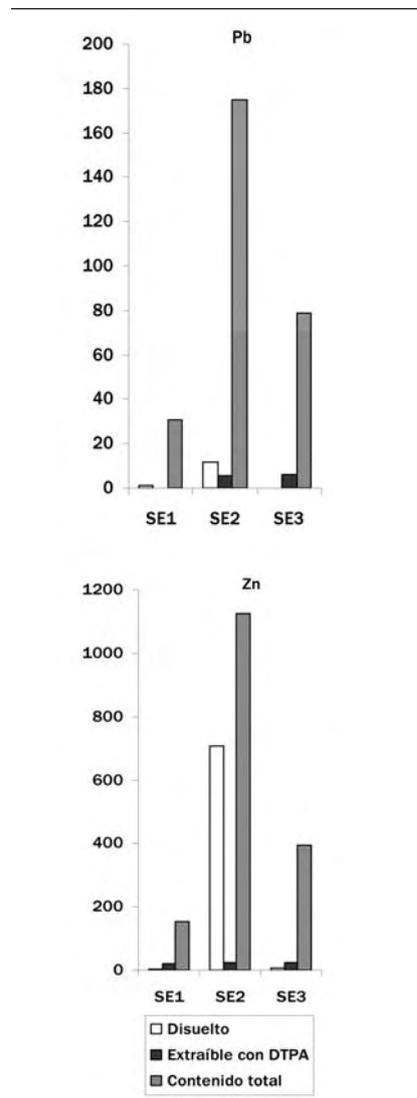


Fig. 6. Contenidos de Pb y Zn

pesados disminuye a pH neutro debido a la precipitación de los mismos producida como hidróxido o carbonato (Dijkstra et al., 2002).

De todo lo anterior cabe deducir que el uso de tecnosoles para recuperar suelos de escombrera es adecuado para reducir el pH, aumentar el contenido de materia orgánica, favorecer la revegetación y disminuir la concentración de metales disueltos.

La estrecha correlación establecida entre el contenido de carbonatos y la fracción extraíble con DTPA (metal adsorbido) de Cu (r=0,97), Ni (r=0,96), Pb (r=0,82) y Zn (r=0,70), indican que los tecnosoles contribuyen a fijar, al menos a corto plazo, los metales liberados por la escombrera e incluso los aportados.

También en el caso del tecnosol T2 los

contenidos de metales en la solución del suelo disminuyen con respecto a la escombrera original, de lo cual se puede deducir que uno de los componentes de este tecnosol (las conchas de mejillón) es muy adecuado debido al aporte de carbonatos que contribuyen a fijar los metales pesados presentes en el suelo, no solo en forma de carbonatos insolubles, sino también por al incremento de pH que provocan.

Sin embargo es necesario controlar la composición del tecnosol y la dosis a aplicar ya que puede aumentar el contenido total de alguno de los metales, como Pb y Zn en los suelos tratados.

BIBLIOGRAFÍA

- C.S.I.C. (1991): Technical report for Touro municipality. Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- Dijkstra, J.J., H.A. Sloop & R.N.J. Comans (2002): Process identification and model development of contaminant transport in MSWI bottom ash, *Waste Manage.* 22: 531-541.
- E.P.T.I.S.A. (1996): Technical report for Touro municipality
- 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 extraction 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.
- 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.
- Merino, A., Macías, F., García-Rodeja, E. (1998): Aluminium dynamics in experimentally acidified soils from a humid-temperate region of South Europe. *Chemosphere.* 36 (4-5): 1137-1142
- _, _ & _ (1998): Aluminium dynamics in experimentally acidified soils from a humid-temperate region of South Europe. *Chemosphere* 36, 1137-1142.
- Monterroso, C., Álvarez, E., Fernández-Marcos, M.L., Macías, F. (1999): Geochemistry of aluminium and iron in mine soils from As Pontes, Galicia (N.W. Spain) .*Water Air Soil Pollut.* 110(1-2): 81-102.
- _, Macías, F. (1998): Evaluation of the test-mineral method for studying minesoil geochemistry. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62 (6): 1741-1748.
- 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.
- Pérez, A. & Calvo de Anta, R. (1992): Soil pollution in Copper sulphide mining areas in Galicia (N.W. Spain). *Soil Technol.* 5: 271-281.
- 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.
- 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.