

PROCESOS GEOQUÍMICOS QUE AFECTAN A LA EDAFOGÉNESIS DE LOS SUELOS DE LA MINA PUENTES (NW DE ESPAÑA)

Carmen Monterroso Martínez, Esperanza Alvarez Rodríguez, Felipe Macías Vázquez

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

Abstract: Various alteration environments and pedogenetic processes occurring on the opencast coal mine dump at As Pontes (NW Spain) are characterized. Evolution lines are evaluated from soil solution composition and application of phase diagrams. Sulphide content is the most important lithological factor influencing soil solution composition and therefore it plays a decisive role on mineral stability in these environs. Materials with highest sulphide content are characterized by extreme acidity ($\text{pH} < 4$) which leads to total degradation of primary minerals and prevents neoformation processes. Contrary, fly ash and sulphide free spoils lead to near neutral systems where mineral weathering is very slow and there are favourable conditions to phyllosilicates like 1:1 and 2:1 neoformation.

Key words: *Minesoils, mineral stability, pedogenetic processes*

Resumen: Se realiza una caracterización global de los ambientes de alteración y edafogénesis generados en la superficie de la escombrera de la Mina Puentes y de las tendencias evolutivas de cada sistema a partir de la composición de la disolución de los suelos y la aplicación de diagramas de estabilidad mineral. La presencia de sulfuros es el factor litológico que mayor influencia tiene sobre la composición de la disolución del suelo, condicionando determinantemente la estabilidad y tendencias de neoformación mineral en estos medios. Los medios con mayor contenido de sulfuros se caracterizan por su acidez extrema ($\text{pH} < 4$) que provoca una tendencia a la destrucción total de los minerales primarios e inhibe los procesos de neoformación mineral. En el extremo opuesto se sitúan los ambientes generados por los materiales libres de sulfuros y mezclas con cenizas, de carácter en torno a la neutralidad en los que la alteración mineral es escasa y se producen condiciones de neoformación de minerales tipo caolinita e, incluso, 2:1.

Palabras clave: *Suelos de mina, estabilidad mineral, procesos edafogénicos*

1. INTRODUCCIÓN

Los suelos construídos con estériles de mina se incluyen entre los que se encuentran en una etapa muy inicial de desarrollo, en la que el suelo y el material original prácticamente se confunden (Entisoles según la Soil Taxonomy, Fanning y Fanning, 1989), y su evolución será

el resultado de la interacción de sus constituyentes iniciales con los distintos factores de formación del medio. La puesta en superficie de materiales geológicos que han sido formados bajo condiciones muy diferentes crea una situación de inestabilidad que provoca la aceleración de los procesos de alteración mineral en busca del equilibrio con el nuevo ambiente. Los

cambios químicos y mineralógicos que tienen lugar durante la alteración constituye una parte importante del proceso edafogenético.

Según Pedró (1979) la definición de un sistema de alteración y su evolución exige tener en cuenta tres tipos de condiciones: litológicas (composición química y mineralógica del material de partida), físico-químicas (composición, pH, concentración iónica de la disolución de ataque) y termohídricas (temperatura, presión, grado de circulación del agua, tiempo de contacto, ...)

Aunque el sistema edáfico es un sistema abierto y en estado dinámico, su comportamiento global (tendencias termodinámicas de alteración y neoformación mineral) puede caracterizarse a partir de la composición de las fases fluidas, utilizando métodos como los índices de saturación mineral o diagramas de fases estables y metaestables en distintos sistemas, junto con el entendimiento de las condiciones hidrogeológicas. A pesar de las limitaciones que presenta, parece que no hay duda de que este método puede dar un índice válido de las tendencias generales de alteración y neoformación mineral y en este sentido ha sido ampliamente utilizado en Galicia, tanto en sistemas naturales de alteración (García Paz et al., 1977; Fernández Marcos et al., 1979; Macías et al., 1987; Macías y Calvo de Anta, 1992; Calvo de Anta et al., 1987; Fernández Marcos y Macías, 1987, 1989; Calvo de Anta y Alvarez, 1992; Calvo de Anta y Macías, 1993), como en sistemas de alteración sulfato-ácida generados por actividades antrópicas como la construcción de infraestructuras o minería (Calvo de Anta y Macías, 1992; Calvo de Anta y Pérez Otero, 1994).

En este trabajo se caracterizan de forma global los distintos ambientes de alteración generados en la escombrera de la mina de lignitos de As Pontes (NW de España) y las tendencias termodinámicas de neoformación mineral a partir de la composición de la disolución de los suelos. Para ello se utilizaron los resultados de 124 muestras de disoluciones obtenidas por desplazamiento en columna

(Adams, 1974) a los que se aplicaron diagramas de equilibrio para definir los procesos geoquímicos de importancia en el proceso global de formación de los suelos de mina.

2. CARACTERIZACIÓN DE LOS AMBIENTES DE ALTERACIÓN

El clima de As Pontes presenta un carácter templado y lluvioso, con una temperatura media anual de 11.6 °C, una amplitud térmica media de 10.5 °C y una precipitación anual acumulada media de 1684 mm. En la estación estival las temperaturas más elevadas coinciden con los niveles más bajos de precipitación, mientras que ocurre lo contrario en el invierno, acumulándose en esta estación casi el 70% de la precipitación acumulada anual.

Las escombreras de la mina de lignitos de As Pontes (NW de España) están construidas fundamentalmente por los estériles de mina: pizarras paleozoicas, que constituyen los bordes de la cuenca en la que se formaron los lignitos terciarios, y arenas, arcillas y arcillas carbonosas intercaladas entre los mismos. A esto hay que añadir cantidades pequeñas de cenizas procedentes de la combustión del lignito en la Central Térmica, saprolitas y suelos tipo Regosol úmbrico y Cambisol húmico desarrollados sobre las pizarras y algunos fluvisoles sobre sedimentos aluviales cuaternarios. En la tabla 1 se presentan las características principales de los materiales mayoritarios acumulados en la escombrera. Las tareas de restauración, comenzadas en 1980, incluyen la 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, el 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 la cobertura del estéril con una capa del material procedente de los horizontes orgánicos de la zona (tierra vegetal), la fertilización química y/o orgánica

Tabla 1. Características generales de los materiales destinados a la escombrera exterior de la mina de lignitos de As Pontes (NW de España).

| Materiales | Minerales principales | Intervalos más frecuentes | | |
|---------------------------------------|---|---------------------------|--------------------------------------|------------|
| | | pH(H ₂ O) | pH (H ₂ O ₂)* | %S |
| Filitas F1 | Cuarzo (20-25%), moscovita | 3.5-6.5 | 2.5-5.0 | <0.01-0.80 |
| Filitas F2 | Cuarzo (15-20%), caolinita, moscovita | 2.5-5.0 | 1.5-2.5 | 0.15-1.50 |
| Filitas CF1 | Cuarzo (25-40%), moscovita, clorita, biotita, plagioclasa | 6.0-9.5 | 5.5-6.5 | <0.01-0.30 |
| Arcillas | Cuarzo, caolinita, mica, feldespato | 5.5-7.5 | 5.0-6.0 | <0.01 |
| Arcillas carbonosas | Cuarzo, caolinita | 3.5-5.0 | 1.5-2.5 | 0.3-1.0 |
| Cenizas | Cuarzo, óxidos de hierro y aluminosilicatos de baja cristalinidad | 6.5-8.5 | 5.8-6.0 | 0.20-0.30 |
| Suelos naturales de la zona (hz A) | filosilicatos 1:1 de bajo grado de orden y 2:1 aluminizados | 4.5-5.0 | 3.5-4.5 | 0.02-0.03 |

* pH tras la oxidación forzada de la muestra con H₂O₂ según Urrutia et al., 1992.

y, por último, la revegetación (Val *et al.*, 1988; Gil Bueno et al. (1990).

La presencia de sulfuros en los materiales originales de los suelos de la escombrera es el factor litológico que condiciona determinante la composición de la disolución de ataque, a través de su oxidación e incorporación al medio de grandes cantidades de H⁺, proceso que aumenta enormemente la capacidad disolvente del agua. La disolución ácida producida reacciona con otros minerales de menor labilidad presentes en el suelo que actúan como consumidores de H⁺. De esta forma en el medio de alteración se producen dos procesos simultáneos, la oxidación de unos minerales (sulfuros) y la hidrólisis acelerada del resto, en condiciones de acidez y fuerza iónica diferentes según el balance entre las velocidades de ambos procesos y tiempo de residencia de las aguas (Macías y Calvo de Anta, 1992).

En función de la composición del material original, la presencia de sulfuros y/o el grado de neutralización alcanzado, bien por procesos internos (alteración de minerales) o externos (encalado, adición de cenizas de combustión), en la escombrera de la Mina Puentes se pueden reconocer distintos ambientes de alteración, reconociéndose en la tabla 2 algunos de los parámetros físico-químicos de las disoluciones de contacto que caracterizan estos ambientes y que mayor influencia tienen sobre los procesos de alteración y neoformación mineral.

Las *arcillas carbonosas* presentan elevados contenidos en sulfuros altamente reactivos y muy escasa capacidad de neutralización de ácidos por la ausencia de minerales fácilmente alterables; cuarzo y caolinita son los minerales dominantes (tabla 1). En consecuencia, dan lugar a disoluciones (AC) extremadamente áci-

Tabla 2: Variaciones de algunos parámetros físico-químicos de las disoluciones de los suelos de la escombrera en función del material dominante y de suelos naturales de la zona circundante: AC=arcillas carbonosas; PZ1 a PZ3=pizarras con contenidos decrecientes de sulfuros; Cz=cenizas; Mz=mezcla de materiales libres de sulfuros; S.N.= Suelos naturales (horizonte A).

| | AC | PZ1 | PZ2 | PZ3 | Cz | Mz | S.N. |
|----------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| pH | 3.2±0.9 | 3.2±0.7 | 5.0±0.5 | 6.8±0.8 | 6.2±0.7 | 7.2±0.7 | 5.0±0.7 |
| Eh (mV) | 651±127 | 662±83 | 514±84 | 467±77 | 494±84 | 481±43 | 491±74 |
| CE (mS / cm) | 1.91±1.19 | 2.73±2.32 | 1.50±1.39 | 0.90±1.10 | 1.30±0.56 | 0.93±0.86 | 0.22±0.14 |
| Actividades iónicas: | | | | | | | |
| pAl ³⁺ | 0.4±0.9 | 0.4±0.7 | 1.8±0.9 | 2.7±0.5 | 2.5±0.4 | 2.8±0.2 | 1.9±0.5 |
| pAl ³⁺ | 4.0±0.9 | 4.1±1.1 | 6.4±1.6 | 10.7±2.6 | 7.9±2.6 | 12.0±1.7 | 6.6±1.8 |
| pFet | 1.8±1.7 | 1.8±0.9 | 4.3±0.8 | 3.3±1.0 | 4.2±1.0 | 3.7±1.0 | 3.4±1.1 |
| pFe ²⁺ | 2.4±1.3 | 2.3±0.7 | 4.6±0.8 | 4.6±1.3 | 4.6±1.4 | 4.8±1.5 | 3.6±1.6 |
| pFe ³⁺ | 6.6±3.4 | 7.2±1.6 | 12.1±1.3 | 12.7±4.5 | 10.9±5.3 | 15.0±2.2 | 10.8±3.6 |
| pSO ₄ ²⁻ | 2.9±0.5 | 3.1±1.8 | 2.8±0.5 | 3.2±0.5 | 2.8±0.4 | 3.2±0.5 | 3.6±0.6 |
| pH ₄ SiO ₄ | 2.7±0.1 | 2.7±0.4 | 3.2±0.4 | 3.7±0.3 | 3.2±0.3 | 3.3±0.1 | 3.6±0.3 |
| pK ⁺ | 4.3±0.6 | 4.4±0.4 | 4.1±0.5 | 4.3±0.9 | 3.7±0.3 | 3.7±0.3 | 4.5±0.6 |
| pMg ²⁺ | 3.5±0.4 | 3.3±0.4 | 3.4±0.6 | 3.8±0.4 | 3.2±0.3 | 3.4±0.4 | 4.0±0.4 |
| pCa ²⁺ | 3.2±0.4 | 2.8±0.4 | 2.9±0.5 | 3.2±0.4 | 2.8±0.3 | 2.9±0.3 | 3.7±0.3 |
| pNa ⁺ | 3.5±0.2 | 3.5±0.1 | 3.3±0.4 | 3.5±0.2 | 3.2±0.3 | 3.5±0.2 | 3.6±0.3 |

das (normalmente pH<4, frecuentemente pH<3), muy oxidantes (Eh=500-800 mV) y concentraciones iónicas muy elevadas (valores medios de conductividad eléctrica en torno a 2.0 mS cm⁻¹). Las concentraciones de aluminio y hierro en estos medios son muy elevadas, dominando las especies libres y ligadas a sulfatos (Monterroso et al., 1994).

Las *pizarras* presentan niveles de sulfuros variables, desde muy elevados (%S>2.0) hasta muy bajos (%S<0.01), y potenciales de neutralización, aunque generalmente bajos, también muy variables. En consecuencia, las características de las disoluciones en contacto con ellas presentan amplios rangos de variación. En función de estos dos parámetros básicos, contenido en sulfuros y potencial de neutralización, se

pueden distinguir tres ambientes diferentes: Pz1, Pz2 y Pz3. Las disoluciones *Pz1* presentan características similares a las de arcillas carbonosas (AC), son extremadamente ácidas, oxidantes y con muy elevadas concentraciones iónicas, debido a la presencia de elevados contenidos de sulfuros y escasa capacidad de neutralización de ácidos del material original (filitas F2); las especies de Al y Fe más abundantes son las ligadas a sulfato y las libres; cuarzo, caolinita y moscovita son los minerales dominantes en este material (tabla 1). En el extremo opuesto se sitúan las disoluciones *Pz3*, con un carácter entre ligeramente ácido y ligeramente alcalino, lo que denota una escasa influencia de la oxidación de los sulfuros y/o una neutralización total de la acidez generada, bien por aportes calizos,

bien por la alteración de minerales lábiles como plagioclasas, que en estos materiales tienen mayor presencia (filitas CF1). Las concentraciones iónicas y valores de potencial redox en estos medios, aunque altos, son siempre inferiores a los medios con elevados contenido de sulfuros. Las concentraciones de hierro y aluminio son muy bajas, siendo las formas hidroxiladas las más abundantes. Las disoluciones identificadas como **Pz2** representan las situaciones intermedias entre Pz1 y Pz3.

Las **cenizas** están libres de sulfuros y dan origen a disoluciones entre ligeramente ácidas y neutras. La presencia de sulfatos en este material, bien adsorbidos o en forma de minerales, da lugar a elevadas concentraciones de este anión en las disoluciones de contacto, incluso tan altas como las obtenidas en medios con elevados contenidos de sulfuros. Las disoluciones (Cz) son, por tanto, cercanas a la neutralidad, oxidantes (aunque en menor medida que los medios con sulfuros) y de elevada fuerza iónica (tan elevada como en medios con sulfuros). Hierro y aluminio tienen una escasa presencia, siendo las especies hidroxiladas las más abundantes.

La **mezcla de materiales** utilizada para la construcción de algunos suelos de la escombrera se ha realizado principalmente a base de pizarras con escasos contenidos en sulfuros (CF1), cenizas y sedimentos terciarios (arcillas y arenas) libres de materia carbonosa y sulfuros. Las características de las disoluciones en contacto con estos materiales presentan rasgos intermedios entre Pz3 y Cz, carácter en torno a la neutralidad, oxidantes y elevadas concentraciones iónicas, aunque menor que las cenizas solas.

En la definición del ambiente de alteración también intervienen factores ligados al balance y dinámica del agua, lo que depende tanto del clima de la zona como de las características del suelo, principalmente de su capacidad de retención de agua y las condiciones de drenaje. La coincidencia de los períodos de máximas temperaturas y evapotranspiración potencial y de

mínimas precipitaciones provoca la aparición de un período de déficit de humedad que comienza en mayo y se prolonga hasta septiembre y un exceso hídrico el resto del año. Este exceso hídrico resulta ser en la escombrera del orden de 1000 mm, lo que puede provocar una elevada intensidad de lavado (4.2 a 4.5 mm/día) y, consecuentemente, una rápida eliminación de los productos de alteración. En este sentido, aunque las condiciones de drenaje en la escombrera son altamente variables dependiendo del material y posiciones topográficas, se pueden hacer algunas generalizaciones:

Las arcillas carbonosas son altamente impermeables, por lo que el nivel freático se encuentra cercano o en la superficie gran parte del año. La eliminación de los productos de alteración es extremadamente lenta en las posiciones llanas y se produce a través de drenaje lateral y escorrentía en las posiciones de ladera. Durante los períodos más secos se produce un ascenso por capilaridad del agua a la superficie, donde se forman frecuentemente eflorescencias de sulfatos solubles propios de medios evaporíticos.

Las pizarras presentan condiciones de drenaje considerablemente mejores, aunque la elevada compactación que presentan en las superficies llanas, derivada del tráfico pesado, también ralentiza bastante la eliminación de los productos de alteración.

Cenizas y mezclas de pizarras, cenizas y sedimentos terciarios son los materiales que mejores condiciones de drenaje presentan y, por tanto, son los que presentan una mayor velocidad de eliminación de los productos de alteración, favoreciendo los procesos de alteración mineral.

3. PROCESOS DE ALTERACIÓN GEOQUÍMICA

3.1. Oxidación de sulfuros

La oxidación de sulfuros puede ocurrir en todo el intervalo de pH, aunque su intensidad es

distinta en función de la concentración de H^+ (Brown y Jurinak, 1989). El proceso está relacionado, además, con el estado redox del medio (van Breemen, 1977), ya que de él depende, tanto la presencia de sus agentes oxidantes (O_2 y/o Fe^{3+}) como la propia estabilidad de los sulfuros. Asimismo, ambos factores son determinantes en la presencia de bacterias catalizadoras del proceso. Teniendo en cuenta las interrelaciones entre ambos factores y las condiciones Eh-pH de los distintos medios de alteración de la escombrera (fig. 1), se puede decir que los sulfuros son inestables en todas las condiciones y por tanto el proceso de oxidación se está dando en todas ellas, lo que también se

refleja en las elevadas concentraciones de sulfatos en las disoluciones. No obstante, la oxidación se ve especialmente favorecida en las condiciones generadas por las arcillas carbonosas (AC) y las pizarras con altos contenidos de sulfuros (Pz1), en las que se ha constatado que el proceso de oxidación está catalizado por la presencia de *Thiobacillus ferrooxidans* y el Fe^{3+} es el agente oxidante principal. La oxidación es mucho más lenta y con menor producción neta de acidez en las condiciones generadas por el resto de las pizarras y cenizas (Pz2, Pz3, Mz, Cz), en las que el único agente oxidante es el oxígeno cuya disponibilidad suele ser baja debido a su lenta cinética de difusión.

3.2. Alteración y neoformación de minerales de la arcilla

Las tendencias de neoformación mineral estimadas tras la aplicación de la composición de aguas fluviales y disoluciones de suelos a diagramas de estabilidad del sistema $SiO_2-Al_2O_3-H_2O$ están en concordancia con la naturaleza de la fracción arcilla de los suelos de Galicia (Calvo de Anta y Macías, 1992, 1993). En el diagrama utilizado se tenían en cuenta la solubilidad de distintas fases minerales con diferentes grados de cristalinidad y metaestabilidad. La aplicación de este diagrama a la composición de las disoluciones de suelo de la escombrera (fig. 2) indica, en primer lugar, que no existe una única fase mineral que controle la actividad del Al en disolución dada la dispersión de los datos del producto iónico $(Al^{3+})(OH^-)^3$. En relación a las fases cristalinas, prácticamente todas las disoluciones están saturadas con respecto al cuarzo y la mayoría respecto a la pirofilita, mientras que aproximadamente la mitad se encuentran saturadas con respecto a caolinita y gibbsita. Las disoluciones insaturadas con respecto a gibbsita son las obtenidas en las áreas con contenidos en sulfuros de medios a altos, mientras que presentan además insaturación para caolinita cristalina y frecuentemente para pirofilita las más

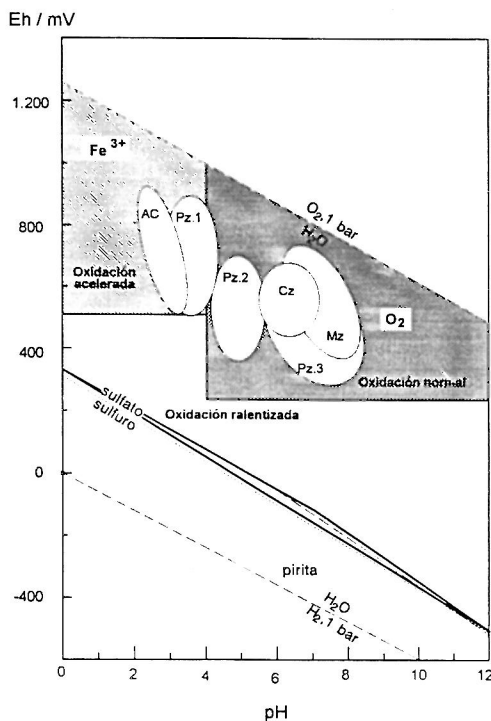


Figura. 1: Campos Eh-pH ocupados por las disoluciones de los suelos de la escombrera de la mina de lignitos de As Pontes y campos de actuación de los principales agentes oxidantes de la pirita (Fe^{3+} y O_2) en cada tipo de ambiente.

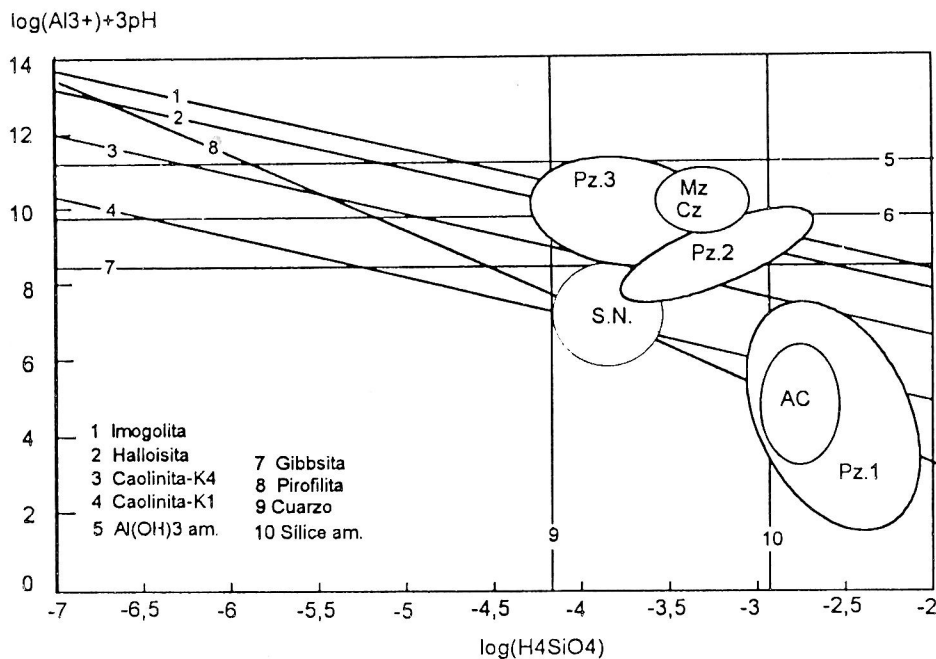


Fig. 2: Diagrama de equilibrio de fases estables y metaestables en el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ y áreas ocupadas por las disoluciones de los suelos de la mina Puentes. Datos termodinámicos: Gibbsita (May et al., 1979) microgibbsita (Hem y Roberson, 1967); Al(OH)_3 amorfo (Sarazin, 1979); caolinitas (K1-K4) (Kittrick, 1966); halloisita (Busenberg, 1978); imogolita (Aurousseau et al., 1987); pirofilita (Robie et al., 1979).

afectadas por el proceso oxidativo (arcillas carbonosas y pizarras con alto contenido en sulfuros). En relación a las fases de menor cristalinidad e hidratadas, un gran número de muestras de disolución del suelo presentan sobresaturación con respecto a la sílice amorfa, prácticamente todas las de arcillas carbonosas y la mayoría de las pizarras con elevado contenido en sulfuros. Bastantes de las muestras poco afectadas por el proceso oxidativo están sobresaturadas con respecto a imogolita, caolinita microcristalina y microgibbsita, lo que indica que estos minerales podrían formarse como fases metaestables, si bien en estos casos el sistema tenderá a evolucionar hacia caolinita cristalina (Pz.3) o pirofilita (Cz y Mz), fases más estables de las consideradas en este siste-

ma. Estas situaciones son diferentes a las encontradas en los horizontes superficiales de los suelos naturales de la zona, en los que la escasa actividad del Al^{3+} , derivada de una importante complejación por materia orgánica y flúor, y los bajos valores de pH provoca frecuentemente una situación de insaturación para todas las fases minerales excepto cuarzo (Calvo de Anta y Alvarez, 1992).

La situación de estabilidad de distintos minerales de la arcilla también se muestra en la figura 3 que representa el diagrama de barreras construido por Chesworth y Macías (1981). En ella queda patente la situación de inestabilidad y la tendencia hacia la destrucción de arcillas en las zonas más afectadas por la oxidación de sulfuros y una transición gradual hacia la esta-

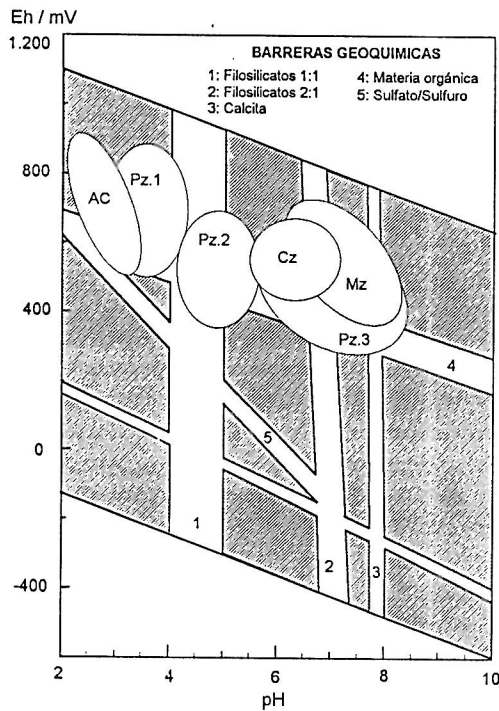


Figura 3: Situación de los ambientes Eh-pH característicos de las disoluciones de los suelos de la escombrera de la Mina Puentes en el diagrama de barreras geoquímicas (Chesworth y Macías, 1981). Barreras: 1=filosilicatos 1:1, 2=filosilicatos 2:1, 3=calcita, 4=materia orgánica, 5=goethita, 6=sulfato-sulfuro.

bilidad primero de la caolinita y después de los filosilicatos 2:1 a medida que el efecto de la oxidación de los sulfuros es menos patente o las enmiendas realizadas han conseguido neutralizar parcial o totalmente la acidez generada. Las zonas de pizarras sin sulfuros y/o mezcladas con cenizas ocupan el campo habitual de los ríos de Galicia, con estabilidad de mezclas de caolinita-micas en los tramos continentales y un desplazamiento hacia las últimas en las áreas de estuario (Macías et al., 1991).

En ambientes afectados por la oxidación de sulfuros la geoquímica del aluminio es ampliamente modificada por el efecto de las eleva-

das concentraciones de SO_4^{2-} y H^+ , por lo que para analizar las tendencias de evolución mineralógica es necesario tener en cuenta sistemas como $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ que introducen este componente.

En la figura 4 se recoge el diagrama de solubilidad para gibbsita, basaluminita, caolinita, aluminita-K y alunita según van Breemen (1973). En ella se evidencia el cambio de comportamiento geoquímico del aluminio según la acidez del sistema. Las disoluciones más afectadas por la oxidación de sulfuros (AC, Pz1, $\text{pH} < 4$) presentan siempre insaturación para gibbsita y caolinita, sobresaturación para alunita y están en la línea de solubilidad de jurbanita. Algunas de estas muestras están insaturadas con respecto a jurbanita, pero confinadas a la región delimitada por las líneas de solubilidad alunita-jurbanita, hecho que fue explicado por algunos autores como que la precipitación de jurbanita dictaría el límite superior de la actividad del Al^{3+} en las aguas sulfatoácidas, mientras que la alunita el inferior. Gibbsita, aluminita-K y basaluminita no parecen influir sobre la actividad de Al^{3+} disuelto en los lugares más contaminados. A medida que el efecto de la oxidación de sulfuros es menor, o mayor la neutralización o dilución, comienzan a aparecer más fases saturadas. Así las disoluciones con pH entre 4 y 5 (Pz2) aparecen, generalmente, todavía en la línea de solubilidad de la jurbanita, obteniéndose condiciones de sobresaturación para gibbsita y siendo generalmente caolinita o alunita las fases más estables. A partir de pH 5 existen siempre condiciones de insaturación para jurbanita y de sobresaturación para gibbsita, siendo la caolinita el mineral más estable y pudiendo aparecer basaluminita y/o alunita como fases metaestables. Por último cabe destacar que dentro del grupo de las disoluciones más afectadas por los procesos oxidativos existen situaciones de insaturación de todas las fases consideradas en este sistema (campo de la disolución). Estas muestras corresponden a algunas pizarras con pH extremadamente bajo ($\text{pH} < 2.5$), en las que no hay otra

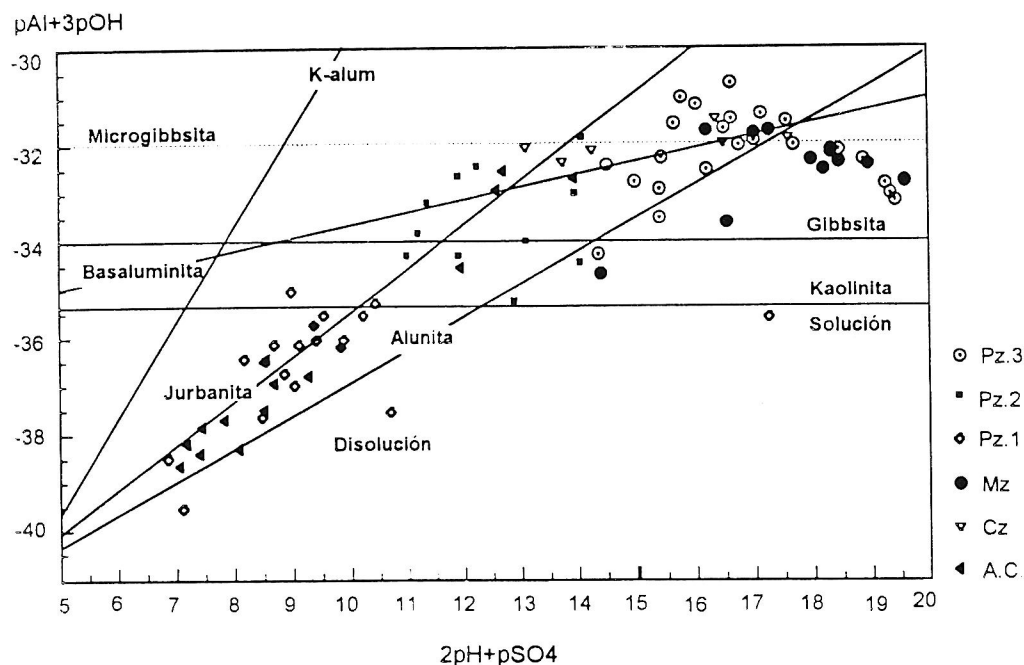


Figura 4: Valores de $pAl^{3+}+3pOH$ vs $2pH+pSO_4^{2-}$ en las disoluciones de los suelos de la escombrera de la Mina Puentes respecto a la solubilidad de diferentes minerales según van Breemen (1973) ($pH_4SiO_4=2.7$)

posibilidad de neoformación mineral que la de alguna forma de sílice amorfa.

La transición entre los dos tipos de comportamiento geoquímico del aluminio (paso del control por un sulfato básico a una gibbsita microcristalina) ocurre a valores de pH entre 4.5 y 5.0. La zona de transición es concurrente con la obtenida en otras zonas afectadas por la oxidación de sulfuros (Nordstrom, 1982; Nordstrom y Ball, 1986; Karathanasis et al., 1988; Calvo de Anta y Macías, 1992; Calvo de Anta y Pérez Otero, 1994). Según Nordstrom y Ball (1986), la concordancia de estos resultados en grupos de datos tomados de diferentes lugares, con diferentes fuerzas iónicas y concentraciones de sulfatos, y la correspondencia de la zona de transición con la primera constante de hidrólisis de aluminio acuoso (pK en torno a 5) ofrece la base del fenómeno y atestigüa su

naturaleza universal. El descenso de la complejación del aluminio por el sulfato con el aumento del pH y el comienzo de su hidrólisis ayuda a iniciar la precipitación de gibbsita.

Por otra parte, las condiciones generadas en cada ambiente de alteración de la escombrera también condicionan la neoformación y estabilidad de distintos minerales secundarios de hierro. Una representación de la actividad del Fe^{3+} frente al pH (fig. 5) en relación a la solubilidad de diferentes minerales de hierro permite comprobar que excepto en los medios de acidez más extrema generados por algunos materiales muy ricos en sulfuros, la goethita es el mineral más estable y la mayoría de las disoluciones en contacto con los materiales más piríticos aparecen confinadas en la región de metaestabilidad limitada por las líneas de solubilidad de la jarosita y el $Fe(OH)_{3am}$. Si se tiene en cuenta las

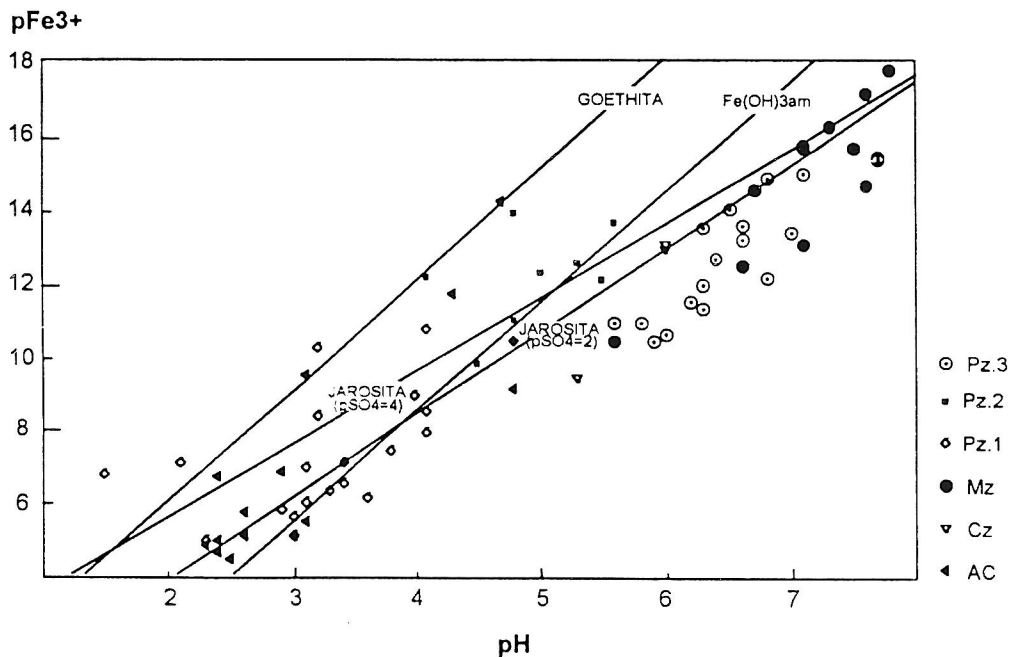


Figura 5: Valores de $\log(\text{Al}^{3+})$ frente a pH en las disoluciones de suelo de la escombrera de la Mina Puentes respecto a las curvas de solubilidad de gibbsita (Heminway et al., 1978), gibbsita microcristalina (Hem y Robertson, 1967), caolinitas «England» (Ke) y «Georgia (Kg)» (Kittrick, 1966) y jurbanita (Nordstrom, 1982). $\text{pH}_4\text{SiO}_4=3.5$, $\text{pSO}_4^{2-}=3$.

condiciones redox del medio (fig. 6), se puede observar que en las condiciones de elevada acidez y potencial redox generadas por los materiales (AC y Pz.1) con elevados contenidos de sulfuros se puede formar jarosita, mientras que no sería posible en el resto de las situaciones. En la tabla 3 se resumen las situaciones de estabilidad y metaestabilidad mineral de los distintos ambientes.

4. TENDENCIAS EVOLUTIVAS DE LOS PROCESOS EDAFOGEOQUÍMICOS

En la tabla 4 se presenta una síntesis de las tendencias minerales en los sistemas de alteración generados en las distintas superficies de la escombrera. Los resultados de la aplicación de

las composiciones de disoluciones de suelo a distintos diagramas de equilibrio en los sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ reflejan las tendencias degradativas de los minerales preexistentes en los suelos fuertemente afectados por la oxidación de sulfuros ($\text{pH}<4$) en los que únicamente habrá posibilidad de neoformación de sulfatos básicos de aluminio y hierro y sílice amorfa. En algunos suelos con valores de pH más extremos ($\text{pH}<2$) y/o menor actividad de Al^{3+} en disolución no se formarían ni siquiera minerales tipo sulfato. El proceso de alteración involucrado en estos suelos es una acidólisis fuerte, con tendencia a la destrucción de los minerales primarios, excepto el cuarzo, y también de minerales como gibbsita o caolinita. El agente de agresión en estos medios sería H^+ (H_2SO_4). La desaluminización del material ori-

Tabla 3. Síntesis de fases minerales estables y metaestables considerando distintos sistemas en los diferentes ambientes de alteración generados en la superficie de la escombrera de la Mina Puentes.

| | Sistema SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -H ₂ O | | Sistema SO ₃ -Al ₂ O ₃ -H ₂ O | | Sistema SO ₃ -Fe ₂ O ₃ -H ₂ O | |
|------|---|--|--|--|--|---------------------|
| | Estables | Metaestables | Estables | Metaestables | Estables | Metaestables |
| AC | SiO ₂ am. o pirofilita | Pirofilita o ninguna | Alunita | Jurbanita | Goethita | Jarosita |
| Pz.1 | SiO ₂ am. o pirofilita | Pirofilita, caolinita K4 o ninguna | Alunita | Jurbanita | Goethita | Jarosita, Fe(OH)3am |
| Pz.2 | Pirofilita | caolinitas K1 y K4, gibbsita y halloisita | Alunita | Caolinita, gibbsita, jurbanita, basaluminita | Goethita | Fe(OH)3am |
| Pz.3 | Caolinita K4 o pirofilita | pirofilita, gibbsita, caolinita K4, microgibbsita, halloisita, imogolita | Caolinita | Gibbsita, alunita, basaluminita, microgibbsita | Goethita | Fe(OH)3am |
| Mz | Pirofilita | Caolinitas K1 y K4, gibbsita, microgibbsita | Caolinita | Gibbsita, microgibbsita | Goethita | Fe(OH)3am |
| Cz | Pirofilita | Caolinitas K1 y K4, gibbsita, microgibbsita | Caolinita | Alunita, gibbsita, basaluminita | Goethita | Fe(OH)3am |

Tabla 4. Síntesis de las tendencias de evolución de mayor importancia en los medios de alteración generados en las superficies de la escombrera de la mina Puentes según el material original dominante.

| Material | AC, Pz.1 | Pz.2 | Pz.3, Cz, Mz |
|---------------------------------------|---|--|------------------------------------|
| pH disolución | <4.0 | 4.0-5.5 | >5.5 |
| Estabilidad de sulfuros | Inestable | Inestable | Inestable |
| Mecanismo de oxidación | Fe ³⁺ , <i>T. ferrooxidans</i> | O ₂ | O ₂ |
| Mecanismo de alteración | Acidolisis fuerte | Acidolisis moderada | Hidrólisis |
| Alteración minerales primarios | Total | Parcial | Incipiente |
| Evolución de minerales 2:1 | Destrucción | Degradación Intensa Aluminización | Degradación/ Neoformación |
| Neoformación de minerales secundarios | Escasa: Sulfatos de Fe, Al Sílice amorfa Ferrihidrita | Escasa: Sulfatos de Al Minerales 1:1 desordenados Goethita | Caolinita/Minerales 2:1 |
| Proceso edafogeoquímico | Sulfatación | Aluminosialitización | Monosialitización/ Bisialitización |

ginal puede ser total en los casos más extremos en los que todo el aluminio liberado durante la alteración entra en disolución y puede ser evacuado en las aguas de drenaje, proceso que se produce, también, en el curso de la podsolización, y que conduce hacia la formación de un horizonte álbico constituido prácticamente sólo por cuarzo. Así pues, una acidólisis fuerte puede provocar un resultado final parecido al de la complexólisis de los medios podsolizantes al tener una misma secuencia de movilidades relativas entre los principales elementos (Al, Fe > Si). Sin embargo, quizás existan diferencias en

la forma de sílice que permanecería en las fases finales. Este proceso sería más favorable en los suelos de pizarra, mientras que estaría obstaculizado en arcillas carbonosas debido a su lento drenaje y eliminación de los productos solubilizados.

La desaluminización será menos pronunciada cuando existe la posibilidad de formación de sulfatos básicos de aluminio, ya que parte del aluminio liberado durante la alteración quedará retenido en el suelo. Debido al exceso de silicio en disolución se pueden formar productos de sílice secundaria con bajo grado de orden. En la mineralogía de la fracción arcilla de los suelos afectados por este proceso se refleja en las evidencias de degradación de las micas a vermiculitas sin indicios de aluminización de la intercapa a pesar de la elevada actividad de aluminio en disolución, lo que podría dar lugar a la formación de esmectitas de degradación típicas de los medios podsolizantes. En los precipitados formados a partir de las aguas de drenaje de estas áreas se presentan como minerales dominantes jarosita y ferrihidrita, no se han encontrado evidencias del sulfato básico de aluminio, jurbanita, y son muy escasas las de alunita (datos sin publicar). Según Nordstrom (1982) existe una fuerte inhibición cinética en la precipitación de alunita a bajas temperaturas y aparecen normalmente otras fases metaestables en su lugar. La alunita aparece frecuentemente como producto de alteración hidrotermal en presencia de ácido sulfúrico de origen volcánico y, aunque termodinámicamente estable, es rara en ambientes de alteración asociados a la oxidación de la pirita a bajas temperaturas (van Breemen, 1973). No obstante se ha descrito como mineral secundario en otras zonas de oxidación de sulfuros de Galicia (Calvo de Anta y Macías, 1992).

En los suelos con un grado más moderado de influencia de los procesos de oxidación de sulfuros (pH=4.0-5.5), las condiciones de ataque no son tan agresivas como para degradar totalmente los minerales primarios. La hidrólisis del aluminio en disolución comienza a ser importan-

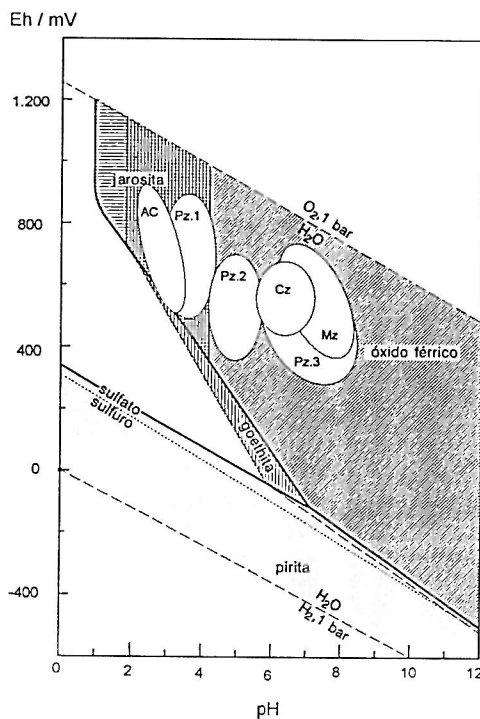


Figura 6.: Condiciones de Eh-pH de las disoluciones de los suelos de la escombrera de la Mina Puentes y campos de estabilidad de pirita, jarosita, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ amorfo ($\text{pK}=39.9$), goethita y componentes solubles (van Breemen, 1973)

te, pudiendo precipitar gibbsita, si bien la elevada actividad del silicio en disolución hace que la caolinita sea más estable. Debido a la elevada actividad del sulfato también es posible la neoformación de minerales tipo alunita o basaluminita como fases metaestables, aunque el sistema tenderá a evolucionar hacia la caolinita. El proceso de alteración involucrado en estos suelos sería de acidólisis moderada, siendo el CO_2 disuelto el principal agente de agresión. La tendencia en estos medios puede ser hacia la incorporación de Al a la intercapa de minerales 2:1 en vías de degradación, lo que permite definir el proceso como una aluminosialitización (Pedró, 1979), proceso propio de los medios ácidos, bien drenados y con presencia de materia orgánica de Galicia (García-Rodeja y Macías, 1983; Macías y Calvo de Anta, 1992). Este proceso se refleja en la mineralogía de la fracción arcilla de los suelos de la escombrera por las evidencias de degradación de las micas a vermiculitas hidroxialumínicas. Los precipitados formados a partir de las aguas de drenajes de estas zonas presentan una dominancia de goethita.

En los lugares menos afectados por la oxidación de sulfuros, o donde la acidez generada por el proceso ha sido parcial o totalmente neutralizada ($\text{pH} > 5.5$), el proceso de alteración es una hidrólisis en condiciones desde ligeramente ácidas hasta neutras. El principal agente de agresión es el CO_2 disuelto y la tendencia es de neoformación de minerales 1:1 o 2:1.

AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo forma parte del Proyecto *Seguimiento del comportamiento y evolución de una escombrera de estériles de minería de 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.
- Aurousseau, P., G. Bourrie y P. Curmi. 1987. Organisation minéralogique et dynamique de l'aluminium dans les sols acides et podzoliques en climat tempéré et océanique. En: *Podzols and Podzolization*, p. 85-105. Righi & Chauvel, (eds). AFES-INRA. Rennes.
- Brown, A.D. y J.J. Jurinak. 1989. Mechanism of pyrite oxidation in aqueous mixtures. *J. Environ. Qual.*, 18.
- Busenberg, E. 1978. The products of the interaction of feldspars with aqueous solutions at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 1679-1686.
- Calvo de Anta, R. y A. Pérez Otero. 1994. Soils affected by acid mine waters in Galicia (NW Spain). *Water Air Soil Pollut.* 73: 247-263.
- Calvo de Anta, R. y F. Macías. 1992. Procesos de alteración inducidos por actividades humanas en materiales con sulfuros de Galicia. II. Composición de las fases fluidas y tendencias de neoformación mineral. En: *Alteraciones y Paleoalteraciones*, I: 262-271J. Blanco (ed.). Gráficas Baroba, Salamanca.
- Calvo de Anta, R. y F. Macías. 1993. Influence of geological material in the composition of surface waters of Galicia (NW Spain). Genesis of clays minerals. *Clay Minerals*, 28: 285-296.
- Calvo de Anta, R. y E. Álvarez. 1992. Aluminium activity in soil solution and mineral stability in soils from Galicia (NW Spain). *Clay Minerals*, 27: 325-330.

- Chesworth, W. y F. Macías. 1981. Inorganic buffer in soils. Progress Report, 1980, Dpt. L.R.S. Univ. of Guelph 69-71.
- Fanning, D.S. y M.C.B. Fanning. 1989. Soils: Morphology, Genesis and clasification, John Wiley & Sons, New York.
- Fernández Marcos, M.L. y F. Macías. 1987. Análisis de los procesos de alteración y neoformación en sistemas edáficos a partir de consideraciones termodinámicas de equilibrios solución-mineral. *Anal. Edafol. Agrobiol.*, 46: 1-25.
- Fernández Marcos, M.L. y F. Macías. 1989. Neoformación de minerales de la arcilla en la España Peninsular: Tendencias termodinámicas basadas en la composición de las aguas de los ríos españoles. *Cuad. Lab. Xeol. Laxe*, 14: 19-28.
- Fernández Marcos, M.L., F. Macías y F. Guitián-Ojea. 1979. A contribution to the study of the stability of clay Minerals From the soil solution composition at different pF values. *Clay minerals*, 14: 29-37.
- García Paz, C., F. Macías y F. Diaz-Fierros. 1977. Relación entre la composición química de las aguas superficiales y la mineralogía de los suelos de Galicia. *Acta Científica Compostelana*, 14: 337-363.
- García Rodeja, E. y F. Macías. 1983. Caracterización de suelos ácidos (podsoles-andosoles-suelos aluminicos) de Galicia: Relación con los procesos edafogeoquímicos. I Congreso Nacional de Ciencia del Suelo, Santiago.
- 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.
- Hem, J.D. y C.E. Roberson. 1967. Form and stability of aluminum hydroxide complexes in dilute solution. U.S. Geol. Surv., Water-Supply Pap. 1827 A, 55p.
- Hemingway, B.S., R.A. Robie y J.A. Kittrick. 1978. Revised values for the Gibbs free energy of formation of $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ aq., diaspore and bayerite at 298.15 K and 1 bar, and the heats of solution of several gibbsite samples. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42: 1533-1544.
- Karathanasis, A.D., V.P. Evangelou y J.L. Thompson. 1988. Aluminium and Iron equilibria in soil solutions and surface waters of acid mine watersheds. *J. Environ. Qual.*, 17: 534-543
- Kittrick, J.A. 1966. Free energy of formation of kaolinite from solubility measurements. *Am. Miner.*, 51: 1457-1466.
- Macías, F., M.L. Fernández-Marcos y W. Cherworth. 1987. Mineralogical transformations during podzolization in podzol and podzolic soils from Galicia (NW Spain). En: *Podzols and Podzolization*, p. 163-180. Righi y Chauvel (eds). AFES-INRA. Rennes.
- Macías, F. y R. Calvo de Anta. 1992. Caractérisation pédogéochimique des sols de Galice (NW Espagne) en relation avec la diversification lithologique. Mise en évidence d'un milieu de transition entre las domaines tempérés et subtropicaux humedes. *Pédologie*, 315: 1803-1810.
- Macías, F., E. Alvarez y R. Calvo de Anta. 1991. Minerales secundarios de sistemas edáficos y control de la concentración de aluminio en ríos de Galicia. *Cuad. Lab. Xeol. Laxe*, 17: 57-71.
- May, H.M., P.A. Helmke y M.L. Jackson. 1979. Gibbsite solubility and thermodynamic properties of hydroxy-aluminium ions in aqueous solution at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43: 861-868.
- 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.
- Nordstrom, D.K. 1982. The effect of sulphate on aluminum concentrations in natural waters: some stability relations in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ at 298°K. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46: 681-692.

- Nordstrom, D.K. y J.W. Ball. 1986. The geochemical behavior of aluminum in acidified surface waters. *Science*, 232: 54-56.
- Pedro, G. 1979. General characterization of the hydrolytic processes of weathering, Basis of the geochemical and the thermodynamical methods. *Science du Sol*, 2-3. 93-105.
- Robie, R. A., Hemingway, B.S. y Fisher, J.R. 1979. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 105 pascals pressure. *United States Geological Survey Bulletin* 1452.
- Sarazin. 1979. Géochimie de l'aluminium au cours de l'altération des granites et des basaltes sous climat tempéré. PhD Thesis, Univ. Paris VII, France.
- Van Breemen, N. 1973. Soil-forming processes in acid sulphate soils. En: *Acid Sulphate Soils*, Vol. 1, pp. 66-128. H. Dost (ed), International Institute for Land Reclamation and Improvement, Publication 18.
- 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.
- Urrutia, M.M., E. García-Rodeja y F. Macías. 1992. Sulphide oxidation in coal-mine dumps: Laboratory measurement of acidifying potential with H_2O_2 and its application to characterize spoil materials.