

# METALES PESADOS EN LAS ESCOMBRERAS DE LA MINA PUENTES (LA CORUÑA): INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES Eh - pH

F. Macías, M. T. Barral, C. Monterroso y R. M. Calvo

*Dpto. Edafología y Química Agrícola. Facultad de Biología.  
Universidad de Santiago de Compostela*

## RESUMEN

El estudio de los contenidos de metales pesados en los diferentes materiales que llegan a las escombreras (pizarras, arcillas y cenizas) y la caracterización de las condiciones Eh - pH existentes en la mina Puentes (La Coruña) permiten concluir que las tareas de recuperación realizadas (encalado y fertilización, aporte de cenizas producidas por la central térmica contigua, recubrimiento de los materiales pizarreños o arcillosos con suelos o sedimentos de la zona) tienen un efecto positivo, ya que no incrementan significativamente las concentraciones totales de metales pesados y modifican las condiciones Eh - pH disminuyendo su movilidad biogeoquímica.

Palabras clave:: Metales pesados. Recuperación de suelos. Lignitos. Escombreras. Suelos de mina.

## SUMMARY

### HEAVY METALS IN THE PUENTES - MINE DUMPS (LA CORUÑA, NW SPAIN): INFLUENCE OF Eh - pH CONDITIONS

Heavy metal contents and Eh - pH conditions in the coal mine heaps of Puentes (La Coruña, NW Spain) are studied. Reclamation activities taking place (liming, fertilization, fly ash addition) exert a positive effect on the spoil because total heavy metal contents keep a tolerable level and Eh - pH conditions slow down their to biogeochemical mobility.

Key words: Heavy metals. Reclamation. Lignite. Dumps. Mine soils.

## INTRODUCCION

Los problemas que se plantean en la "recuperación" de los suelos producidos a consecuencia de las actividades mineras en zonas húmedas suelen estar relacionados con la naturaleza de los materiales a recuperar.

En la mina Puentes, localizada en la población de As Pontes de García-Rodríguez (La Coruña), la explotación de lignitos produce una enorme escombrera con una superficie final del orden de los 15 km<sup>2</sup> (La Coruña). Los materiales que llegan a

la escombrera están constituidos por arcillas terciarias (caoliníticas en las fracciones finas y cuarzo-micáceas en las gruesas) entre las que se encuentran capas de arcillas carbonosas y lignito pardo que, por su escaso espesor, no son enviadas a la central térmica; sedimentos cuaternarios de origen aluvial o coluvial; rocas metamórficas (filitas, esquistos y pizarras) del marco paleozoico de la cuenca y cenizas procedentes de la combustión de los lignitos. El volumen total de los materiales más abundantes se encuentran en relación 4:8:1 (pizarras:arcillas:cenizas) y su disposición no se produce al azar, sino que existen superficies finales construidas exclusivamente con alguno de los dos primeros materiales (Gil *et al.*, 1990).

La puesta en superficie de sulfuros, procedentes de algunas pizarras y de los lignitos y arcillas carbonosas, origina su rápida oxidación con liberación de protones en concentraciones tan elevadas que no pueden ser neutralizados por los cationes producidos en procesos hidrolíticos, de cinética mucho más lenta. La consecuencia es que se produce un medio fuertemente ácido (se han medido valores de pH inferiores a 2), que lleva consigo un incremento considerable de la concentración de metales disueltos, especialmente hierro y manganeso.

Para evitar este proceso la técnica utilizada en la mina Puentes es la adición de cal (en dosis variables de 5 a 15 t ha<sup>-1</sup> si el pH inicial es

superior a 3.5) y de cenizas (500-1500 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> cuando es inferior). Asimismo, se abona con fertilizantes químicos inorgánicos y/o con gallinaza (Gil *et al.*, 1990).

La acidificación de las escombreras se produce tras las lluvias, debido al lavado de los carbonatos y a la acción de aguas fuertemente ácidas que afloran en los taludes. La puesta en superficie de una capa de cenizas, de un cierto espesor (5-15 cm), contribuye a mitigar el problema, ya que, aunque su capacidad neutralizante inmediata es inferior a la de la caliza, tiene una menor velocidad de disolución y, por tanto, una acción más duradera cuando se aplica en grandes cantidades. Sin embargo, la posible presencia de metales pesados en las cenizas puede ocasionar altos niveles de estos elementos en la rizosfera con el riesgo de su incorporación a la cadena trófica a través de la vegetación.

En este trabajo, se pretende conocer cuales son los niveles de metales pesados y cual es su tendencia geoquímica dentro de las capas superficiales de las escombreras actualmente construidas (210 ha, en su gran mayoría formadas por materiales pizarreños, de un total de unas 1500 ha que se generarán en los próximos años). El objetivo a conseguir es el de predecir los posibles efectos ambientales y contribuir a una correcta planificación de posteriores estudios y actividades de recuperación.

## MATERIAL Y METODOS

Se tomaron 35 muestras representativas de plataformas (P) y

taludes (T) ya recuperados (Gil *et al.*, 1990) sobre cenizas (4),

arcillas carbonosas (6) y pizarras (25; 3 de ellas con adición de cenizas, 5 con gallinaza y caliza y el resto con caliza), considerando dos profundidades (0-10 cm (I) y 10-30 cm (II)). Todos los tratamientos de enmienda y fertilización se realizan superficialmente. Algunas características de las muestras se presentan en la Tabla 1.

La digestión de las muestras se realiza con una mezcla de ácidos (HF y HNO<sub>3</sub>), previa acenización, hasta peso constante, a baja temperatura (LTA) utilizando el modelo 200. G "Plasma System" de Technics Plasma GmbH con potencia de 420 w. Las muestras acenizadas, de 0,5 g, se digieren con 5 ml de HNO<sub>3</sub> y 7 ml de HF concentrado

en un microondas CEM— MDS con rango de potencia hasta 640 w. La secuencia de tiempos y potencias es 2 minutos al 25%, 10 al 50% y 40 y 90%. Si la disolución no ha sido total se repiten las dosis y tratamientos. Las determinaciones de Fe, Mn, Cr, Ni, Cu y Co se han realizado por espectrofotometría de absorción atómica y las de Zn, Cd, Pb y Cu por voltametría anódica de pulso diferencial (Metrohm 674 VA).

Asimismo, se han determinado en el campo las condiciones de pH y Eh, tratando de recoger toda la variabilidad existente en la escombrera a fin de predecir la movilidad potencial de los metales pesados en esos sistemas.

## RESULTADOS Y DISCUSION

### *Contenido total de elementos metálicos*

En la Tabla 2 se encuentran los datos correspondientes a los contenidos totales de los elementos metálicos analizados. Como es lógico, el hierro es el elemento más abundante, encontrándose en concentraciones entre el 2 y el 8%. Los otros elementos se encuentran en concentraciones inferiores al 0,1%.

Las diferencias según materiales (pizarras, arcillas carbonosas y cenizas) son poco acusadas (Tabla 3) si bien las parcelas de arcillas carbonosas presentan valores algo más bajos en todos los elementos. Las pizarras tienen niveles ligeramente más elevados que las cenizas excepto en Zn, Cu y Ni, pero, en todo caso, se trata de concentraciones similares

a las existentes en materiales originales de naturaleza sedimentaria, mucho más bajos que los normales en rocas básicas y suelos derivados (Fergusson, 1982; Vinogradov, 1959, etc.). Las cenizas presentan bastante variabilidad, que resulta lógica si se tienen en cuenta que en este término se incluyen tanto las cenizas volantes como las escorias, es decir, todos los productos residuales de la combustión en la central térmica.

En general, la concentración en las capas subsuperficiales es ligeramente superior a la existente en la zona superior (Tabla 2), lo que demuestra que la concentración de estos elementos está directamente relacionada con la naturaleza de los materiales originales (pizarras y sedimentos arcillosos y carbonosos) y no con el tipo de enmiendas o tratamientos

TABLA 1

*Características de los materiales de las escombreras de la mina Puentes.*

Referencia	% Gravas	% S	pH (H <sub>2</sub> O)	pH (K Cl)	Enmienda
<b>PIZARRAS</b>					
01-P. 102-I	33.1	0.78	3.4	3.2	Cenizas
02-T. 104-I	36.5	0.40	3.4	3.3	Caliza
03-T. 102-I	n. d.	0.39	3.2	3.1	Caliza
04-P. 202-I	51.8	0.57	6.4	6.5	Gal. + Cal.
05-P. 202-II	60.0	0.10	4.7	4.3	—
06-P. HO7-I	65.1	0.02	7.7	7.3	Gal. + Cal.
07-P. HO7-II	78.8	0.54	6.6	5.7	—
08-T. 104-I	36.4	0.18	5.8	5.4	Cenizas
09-T. HO7-I	n. d.	0.64	3.0	2.8	Gal. + Cal.
10-T. 203-I	73.1	0.31	2.8	2.7	Caliza
11-T. 203-II	70.0	0.26	2.8	2.6	—
12-T. HO2c-I	66.6	0.06	8.0	7.4	Caliza
13-T. HO2c-II	76.0	0.10	6.7	6.5	—
14-T. HO2a-I	56.7	0.03	5.0	4.3	Caliza
15-T. HO2a-II	57.3	0.19	3.7	3.5	—
16-P. HO3-I	37.1	0.03	5.4	4.6	Caliza
17-P. HO3-II	69.6	0.15	4.8	4.4	—
18-T. HO2b-I	78.3	0.17	7.2	6.9	Gal. + Cal.
19-T. HO2b-II	63.3	0.38	4.0	3.8	—
20-P. 104-I	34.8	0.14	6.2	5.8	Cenizas
21-P. 104-II	59.8	0.28	3.5	3.5	—
22-P. 103-I	68.7	0.35	7.6	7.5	Gal. + Cal.
23-P. 103-II	63.6	0.30	4.5	4.6	—
24-P. 207-I	71.9	0.02	6.8	6.2	Caliza
25-P. 207-II	73.4	0.12	3.7	3.5	—
<b>ARCILLAS CARBONOSAS</b>					
26-P. AC-I	n. d.	1.31	2.0	1.9	—
27-T. N-I	n. d.	4.63	1.8	1.7	—
28-C. S.-I	34.0	0.08	4.0	3.8	—
29-C. S.-II	33.5	0.38	2.7	2.4	—
30-C. S. 2-I	43.6	0.14	3.6	3.6	—
31-C. S. 2-II	39.5	0.49	3.6	3.3	—
<b>CENIZAS</b>					
32-A. C-I	—	0.22	6.4	6.1	—
33-A. C2-I	—	0.24	8.1	8.1	—
34-P. C.-I	—	0.71	6.3	5.9	—
35-P. C.-II	—	0.66	3.5	3.4	—

I = (0-10 cm); II = (10-30 cm); Gal. = Gallinaza; Cal. = Caliza; S = Azufre.  
 P = Plataformas; T = Taludes; C. S. = Escombrera Calvo Sotelo; A. C. y A. C2 = Acopios de cenizas.

TABLA 2

*Contenidos totales de elementos metálicos en las escombreras de la mina Puentes. (mg kg<sup>-1</sup>).*

Muestra	Fe	Mn	Zn	Cd	Pb	Cu	Cr	Ni	Co
<b>PIZARRAS</b>									
1	55156	500	118	6	35	77	173	133	38
2	46598	185	71	7	22	86	139	93	33
3	45783	271	86	10	142	75	132	93	33
4	43089	323	89	5	22	57	91	101	34
5	46400	264	68	7	31	61	108	90	36
6	42424	500	112	5	25	63	79	100	34
7	48578	682	123	8	26	45	96	150	54
8	77804	276	185	2	45	127	122	172	63
9	64158	122	97	7	31	71	119	107	31
10	40246	129	55	3	24	30	92	62	15
11	45174	231	71	2	14	38	55	52	16
12	45365	527	102	8	18	54	107	136	41
13	44355	435	111	7	85	43	118	127	36
14	43373	393	69	7	27	55	105	131	34
15	60996	470	97	7	25	92	87	109	40
16	39623	325	91	8	26	77	107	105	37
17	40485	340	99	7	29	47	88	179	43
18	46153	340	115	7	29	151	110	128	47
19	50410	307	115	14	290	57	141	148	59
20	63214	278	183	8	41	113	142	163	57
21	37322	231	96	11	164	63	152	131	42
22	42000	396	96	9	36	76	135	147	50
23	42800	744	101	6	19	42	111	132	38
24	32400	222	51	5	52	26	93	96	27
25	37200	198	59	5	34	15	90	93	29
<b>ARCILLAS CARBONOSAS</b>									
26	23529	64	22	5	40	64	122	79	22
27	40322	89	73	4	41	63	81	125	44
28	42000	219	65	5	16	59	90	96	26
29	14400	72	14	1	22	26	90	51	4
30	36522	124	59	5	31	35	98	88	15
31	47599	138	88	9	53	51	100	131	41
<b>CENIZAS</b>									
32	51210	220	133	7	57	137	145	133	46
33	36818	129	132	7	57	142	150	150	42
34	45600	114	184	8	42	127	126	267	59
35	44560	53	48	—	32	42	91	104	25

realizados (gallinaza, calizas o cenizas).

A pesar de la dificultad que supone el intentar establecer la importancia de los riesgos de movilización biogeoquímica de los metales pesados únicamente a partir del dato de análisis total, algunos autores han establecido umbrales que consideran representativos para que pueda iniciarse un proceso de fitotoxicidad. Así, Kabata-Pendias y Pendias

(1986) entre otros, presentan diversos datos para los umbrales fitotóxicos de cada metal (Tabla 3). En la mina Puentes se comprueba que los valores medios superan ligeramente estos umbrales para Cr, Cd y Ni en las parcelas de pizarras, están próximos al umbral los mismos elementos en las arcillas y lo superan Cr, Cu y Cd en las de cenizas. En cualquier caso, las diferencias son poco importantes y se

TABLA 3

*Valores medios y extremos del contenido de metales pesados ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) según la naturaleza de la escombrera. Comparación con los contenidos de otros materiales originales.*

Material	Fe	Mn	Cr	Zn	Cd	Pb	Cu	Ni	Co
Pizarras	X 45508	363	110	91	8	73	57	116	37
	d 6092	178	27	20	3	81	21	33	10
	V 60996	744	152	123	14	290	92	179	59
	v 37200	185	55	59	2	14	15	52	16
Arcillas	X 31463	91	98	49	5	39	51	96	28
	d 13162	29	15	32	3	11	15	33	16
	V 47599	138	122	88	9	53	64	131	44
	v 14400	64	81	14	1	22	26	51	4
Cenizas	X 44543	154	148	150	7	52	135	179	49
	d 5923	47	17	24	1	7	6	56	7
	V 51210	220	173	184	8	57	142	217	59
	v 36818	114	126	132	7	42	127	133	42
R Básicas	50000	2000	2000	100	—	3	150	600	50
A Acisa	25000	1000	2	60	—	24	10	10	8
R Sedimen.	35000	1000	300	95	—	19	55	52	20
X suelos-1	30000	750	200	75	—	20	30	25	13
X suelos-2	—	850	200	50	0.3	10	20	40	8
Fitotoxicidad	—	1500	100	300	5	200	100	100	50

X = Valor medio; d = Desviación típica; V = Valor máximo; v = Valor mínimo; R = Rocas.

X Suelos-1. — Ferguson, 1982; X Suelos-2. — Vinogradov, 1959; Fitotoxicidad. — Kabata-Pendias y Pendias, 1986.

conocen muchos suelos naturales que no plantean problemas de fitotoxicidad, o de riesgo de biomagnificación, con niveles claramente superiores a los aquí encontrados tanto en Galicia (Calvo *et al.*, 1987) como en otros lugares (Kabata-Pendias y Pendias, 1986).

*Tendencias de evolución de los metales pesados según las condiciones Eh-pH de los ambientes existentes en las escombreras*

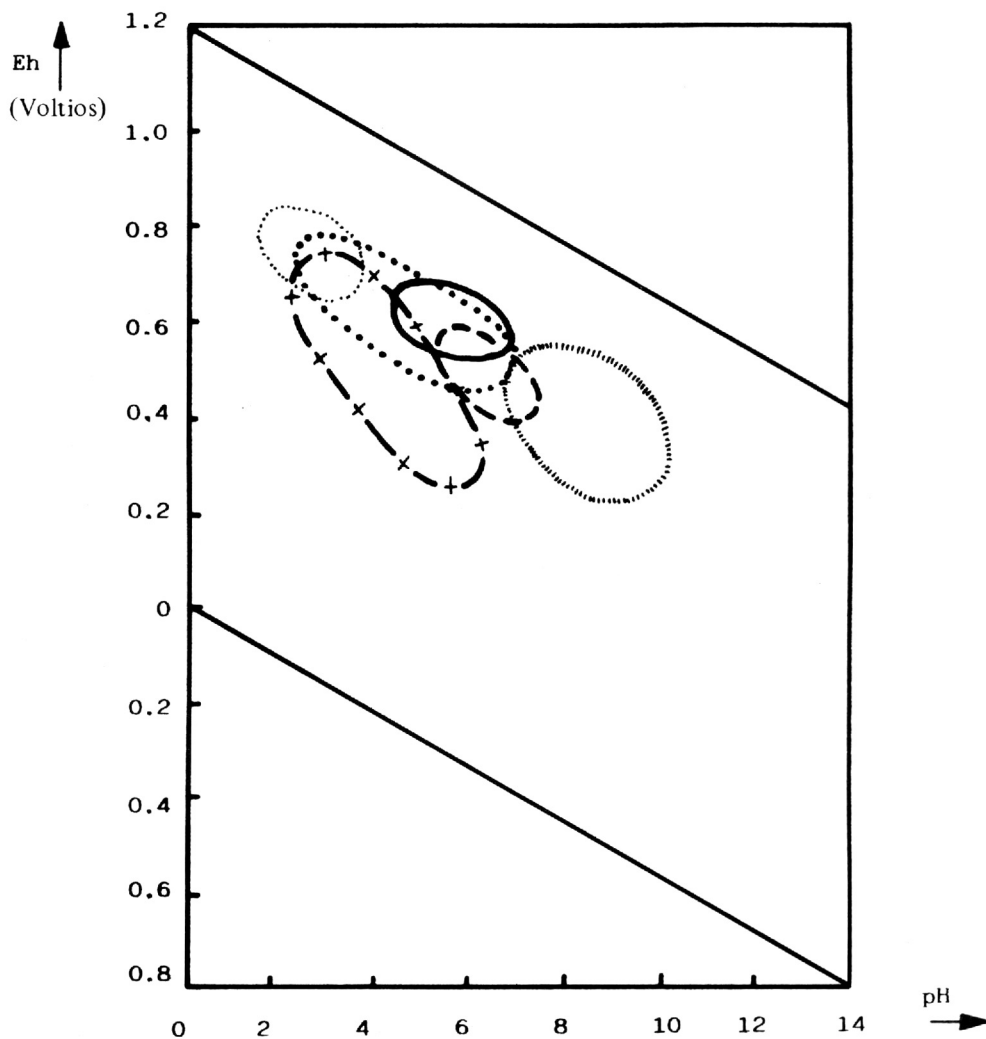
Para conocer las tendencias de evolución de los metales pesados es necesario conocer la forma o formas en que se encuentran inicialmente y las características del sistema a analizar; en particular las condiciones de Eh y pH, la presencia y actividad de sustancias complejantes, y las condiciones del régimen hidrológico (cantidad de agua, tiempo de residencia, naturaleza del contacto sólido-líquido, etc.). En este trabajo únicamente se realizará una primera aproximación teniendo en cuenta las condiciones de acidez, estado redox y concentración de sulfatos en la fase líquida, que son los parámetros más importantes a la hora de determinar la movilidad biogeoquímica de los elementos en sistemas superficiales potencialmente afectados por la presencia de cantidades anómalas de formas oxidadas de azufre.

En las escombreras actuales de la mina Puentes es posible reconocer una gran diversidad de ambientes y con importantes fluctuaciones según los ritmos estacionales o los aportes realizados como fertilizantes o enmiendas. Si consideramos la zona en contacto inmediato con los diferentes tipos de partículas exis-

tentes, los valores más elevados de pH (superiores a 8) se han medido en las zonas con cenizas o aportes de calizas recién extendidas. Datos similares se encuentran para los pH de abrasión de las filitas y pizarras pobres en sulfuros. Las arcillas y las pizarras recién expuestas suelen dar condiciones de pH en torno a la neutralidad, con una tendencia progresiva y bastante rápida hacia los valores normales de los suelos de Galicia (pH: 4.5 - 5.5) (Macías, 1986) que pone de manifiesto su escasa capacidad tampón en condiciones de acidez moderada (sistemas cuya acidez depende fundamentalmente de la concentración de  $\text{CO}_2$ ).

El inicio de las lluvias origina un importante descenso del pH, tanto más intenso cuanto mayor sea el contenido de azufre de los materiales a través de los que discurren las soluciones del suelo. De este modo, las aguas de surgencias y de escorrentía pueden alcanzar valores de extrema acidez (inferior a 2 en las zonas más ácidas), manteniéndose entre 2 y 4 en la mayor parte de los casos durante todo el período de lluvias (Noviembre-Junio) (Fig. 1). Valores más elevados, neutros o incluso alcalinos, también se detectan, si bien no son los más frecuentes en los materiales hasta ahora escombrados que, sin duda, son los más ácidos que se utilizarán en superficies finales (Gil *et al.*, 1990).

En cuanto a las condiciones redox, sólo se dispone de información precisa de las existentes en las capas más superficiales. En general, se trata de medios fuertemente oxidantes, en los que a la acción del oxígeno del aire deben añadirse, en los me-



SINTESIS DE LAS CONDICIONES Eh - pH DE LOS  
DISTINTOS SISTEMAS DE LA MINA DE PUENTES.

- |       |                 |       |                |
|-------|-----------------|-------|----------------|
| ..... | CENIZAS/CALIZA. | ..... | PIZARRAS.      |
| - - - | ARCILLAS.       | - + - | SURGENCIAS.    |
| —     | SUELO VEGETAL.  | ..... | A. CARBONOSAS. |

FIG. 1.—*Campos de variación de las condiciones Eh-pH en los distintos sistemas existentes en las escombreras de la mina Puentes (La Coruña).*



dios de pH inferior a 4, los efectos oxidantes de los iones férrico, sulfato, etc., ... lo que explica que la mayoría de los sistemas tengan valores de Eh superiores a 500 mvol. Las aguas profundas, especialmente en zonas ricas en arcillas carbonosas, deben tener valores mucho más bajos ya que se observa que en las surgencias los valores mínimos del Eh se producen justo en la zona de salida.

En la figura 1 se sintetizan los valores medidos de pH y Eh de los medios existentes en las escombreras actuales. Puede apreciarse que en todas las capas y aguas superficiales las condiciones oxidantes son superiores a las de los suelos de la zona. En cambio, las condiciones de acidez presentan una mayor variedad, desde fuertemente ácidas a alcalinas, con predominio de las situaciones de pH aproximadamente similar al existente en los suelos más frecuentes en Galicia (pH 5.0 a 5.5) (Macías, 1986).

La concentración de sulfatos en las fases líquidas (aguas de escorrentía, surgencias en los taludes y soluciones del suelo obtenidas por desplazamiento (Fernández Marcos *et al.*, 1980) es siempre inferior a  $10^{-1}$  M, siendo los valores más frecuentes los comprendidos entre 4 y  $7 \cdot 10^{-2}$  M con algunos valores inferiores a  $10^{-3}$  e incluso a  $10^{-4}$  M. Las concentraciones más frecuentes de metales en solución se encuentran en la Tabla 4.

La aplicación de diagramas Eh-pH (Brookins, 1988), modificados teniendo en cuenta las actividades de los diferentes metales pesados y las de otros componentes como sulfatos y carbonatos que tienen una gran importancia por su abundancia y/o actividad, permite obtener una primera aproximación de las tendencias de estos elementos que se resume en la Tabla 5.

Puede apreciarse que los metales pesados, al igual que en los suelos más frecuentes en Galicia, tienen

TABLA 4

*Composición de las soluciones del suelo, aguas de escorrentía y surgencias de las escombreras de la mina Puentes (1989-90).*

Elemento	Intervalo	Valores más frecuentes
Fe	$\leq 10^{-2}$ M	$10^{-3}$ M
Mn	$10^{-3} - 10^{-6}$ M	$10^{-3} - 10^{-4}$ M
Cr	$\leq 10^{-6}$ M	$10^{-7}$ M
Zn	$10^{-4} - 10^{-8}$ M	$10^{-5}$ M
Cd	$\leq 10^{-6}$ M	$\leq 10^{-7}$ M
Pb	$\leq 10^{-8}$ M	$\leq 10^{-8}$ M
Cu	$10^{-3} - 10^{-8}$ M	$10^{-5}$ M
SO <sub>4</sub> =	$10^{-1} - 10^{-6}$ M	$10^{-2} - 10^{-3}$ M

TABLA 5

*Formas estables de metales pesados según las condiciones Eh-pH de los diferentes sistemas de escombreras. (1)*

	Pizarras		Capas suelo	Arcillas	Cenizas	Aguas muy ácidas		Aguas ácidas
	P-1	P-2						
Arcillas carbonosas								
Fe	Fe <sup>+3</sup> , Fe <sup>+2</sup> , Fe(OH) <sub>3</sub>	Fe(OH) <sub>3</sub>	Fe(OH) <sub>3</sub>	Fe(OH) <sub>3</sub>	Fe(OH) <sub>3</sub>	Fe <sup>+2</sup> Fe(OH) <sub>3</sub>	Fe <sup>+2</sup> Fe(OH) <sub>3</sub>	Fe <sup>+2</sup> Fe(OH) <sub>3</sub>
Mn	Mn <sup>+2</sup>	Mn <sup>+2</sup>	Mn <sup>+2</sup>	Mn <sup>+2</sup>	Mn <sup>+2</sup> MnOx	Mn <sup>+2</sup>	Mn <sup>+2</sup>	Mn <sup>+2</sup>
Cr	Cr(OH) <sup>+2</sup>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Cr(OH) <sup>+2</sup>	Cr(OH) <sup>+2</sup>	Cr(OH) <sup>+2</sup> Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Zn	Zn <sup>+2</sup>	Zn <sup>+2</sup>	Zn <sup>+2</sup>	Zn <sup>+2</sup>	Zn <sup>+2</sup> ZnCO <sub>3</sub>	Zn <sup>+2</sup>	Zn <sup>+2</sup>	Zn <sup>+2</sup>
Cd	Cd <sup>+2</sup>	Cd <sup>+2</sup>	Cd <sup>+2</sup>	Cd <sup>+2</sup>	CdCO <sub>3</sub> Cd <sup>+2</sup>	Cd <sup>+2</sup>	Cd <sup>+2</sup>	Cd <sup>+2</sup>
Pb	PbSO <sub>4</sub>	PbSO <sub>4</sub> PbCO <sub>3</sub>	PbCO <sub>3</sub>	PbCO <sub>3</sub>	PbCO <sub>3</sub>	PbSO <sub>4</sub>	PbSO <sub>4</sub>	PbSO <sub>4</sub> PbCO <sub>3</sub>
Cu	Cu <sup>+2</sup>	Cu <sup>+2</sup>	Cu <sup>+2</sup>	Cu <sup>+2</sup>	Cu(OH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Cu <sup>+2</sup>	Cu <sup>+2</sup>	Cu <sup>+2</sup>
Ni	Ni <sup>+2</sup>	Ni <sup>+2</sup>	Ni <sup>+2</sup>	Ni <sup>+2</sup>	Ni(OH) <sub>2</sub> Ni <sup>+2</sup>	Ni <sup>+2</sup>	Ni <sup>+2</sup>	Ni <sup>+2</sup>
Co	Co <sup>+2</sup>	Co <sup>+2</sup>	Co <sup>+2</sup>	Co <sup>+2</sup>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> CoCO <sub>3</sub>	Co <sup>+2</sup>	Co <sup>+2</sup>	Co <sup>+2</sup>

(1).—Para la actividad de los metales disueltos se ha supuesto que es la más frecuentemente encontrada en cada uno de los ambientes (Tabla 4). Actividad de Carbonatos y Sulfatos = 10<sup>-3</sup> M.

P-1 = Pizarras con pirita; P-2 = Pizarras sin pirita.

tendencia a encontrarse en forma iónica en la casi totalidad de los sistemas, diferenciándose, lógicamente, las zonas alcalinas de cenizas o aportes recientes de carbonatos. El Fe es el elemento que presenta una mayor variedad de formas, por lo que es frecuente que existan fuertes oscilaciones estacionales o que varíe localmente dentro de un mismo sistema, según las condicio-

nes redox y ácido-base puntuales. Sin embargo, en la mayoría de los casos la tendencia es al predominio de la forma sólida oxidada  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Esto tiene una gran importancia ya que es bien conocido el efecto de la fijación de otros metales a las fases sólidas ferruginosas por diferentes mecanismos físico-químicos, lo que favorece su menor concentración en las fases líquidas.

## CONCLUSIONES

El primer estudio de concentración de metales pesados y tendencias de evolución en las escombreras de la mina Puentes pone de manifiesto que la fuente más importante de metales pesados son las pizarras paleozoicas del marco de la cuenca, siendo de menor significación el aporte procedente de las cenizas y de los procedimientos de encalado y fertilización utilizados hasta ahora. Los contenidos totales son de moderados a bajos y similares a los existentes en suelos desarrollados sobre materiales sedimentarios, sin que se superen, de modo manifiesto, las concentraciones consideradas por algunos autores indicativas de un cierto riesgo de fitotoxicidad. Si bien las arcillas carbonosas tienen niveles más bajos de metales pesados que las pizarras, dado su mayor potencial de producción de ácidos, es lógico pensar que estos elementos tengan una mayor movilidad y facilidad para incorporarse a los ciclos biogeoquímicos. Por otra parte, las condiciones de Eh-pH existentes en las zonas ricas en cenizas disminuyen

la accesibilidad de los metales para las plantas.

Aunque deben realizarse estudios más detallados de la especiación de cada uno de los metales y de la importancia de su posible adsorción por los precipitados ferruginosos, los estudios iniciales ponen claramente de manifiesto que las técnicas de corrección (encalado, aporte de cenizas y recubrimiento con tierra vegetal) mejoran las condiciones iniciales de las escombreras pizarreñas, al disminuir la movilidad potencial de la mayoría de los elementos y no incrementar significativamente su cantidad total.

## AGRADECIMIENTO

Este trabajo forma parte de un programa de colaboración en materia de recuperación de escombreras entre ENDESA y el Departamento de Edafología y Química Agrícola de la Universidad de Santiago de Compostela. Los autores agradecen al equipo de Restauración de ENDESA la ayuda recibida para la realización del presente trabajo.

**BIBLIOGRAFIA**

- BROOKINS, D. G., 1988. Eh-pH diagrams for Geochemistry. Springer-Verlag. Berlin.
- CALVO, R., LOPEZ, E. y ALVAREZ, E., 1987. Oligoelementos en suelos serpentínicos de Galicia. En "El suelo: Fertilidad y fertilizantes". ANQUE. Sevilla, 151-158.
- FERGUSON, J. E., 1982. Inorganic chemistry an the Earth. Chemical resources, their extraction, Use and Environmental Impact. Pergamon Press. Oxford.
- FERNANDEZ MARCOS, M. L., MACIAS, F. y GUITIAN, F., 1980. Estudio comparativo de dos métodos de obtención de la solución del suelo. Aplicación al estudio de la solución de los suelos podsólicos de Galicia. An. Edafol. Agrobiol., 39: 1587-1607.
- GIL, A., VAL, C., MACIAS, F. and MONTERROSO, C., 1990. Influence of waste selection in the dump reclamation at Puentes mine. In: "Reclamation, Treatment and Utilization of Coal Mining Wastes". (Ed. A. K. M. Rainbow). Balkema. Rotterdam., 203-208.
- KABATA-PENDIAS, A. and PENDIAS, H., 1986. Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press, Inc. Boca Ratón, Florida (4. Ed.).
- MACIAS, F. 1986. Los suelos de Galicia. En "Geografía de Galicia". Ed. Xuntanza, La Coruña. 456-508.
- VINOGRADOV, A. P., 1959. The Geochemistry of Rare and Dispersed Chemical Elements in Soils. Consultants Bureau, New York.

*Recibido: 13-9-90.*  
*Aceptado: 11-10-91.*