

AGUAS DE DRENAJE DE MINA AFECTADAS POR LA OXIDACIÓN DE SULFUROS. VARIACIONES ESTACIONALES DE SU COMPOSICIÓN

C. Monterroso y F. Macías

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

INTRODUCCION

La presencia de sulfuros en muchos estériles de mina y la consecuente formación de drenajes ácidos de mina (AMD) ha sido ampliamente reconocida como uno de los grandes problemas ambientales en muchas regiones mineras de todo el mundo (Kinney, 1964; ARC, 1969; Letterman y Misch, 1978; Kempe, 1982; Glover, 1982; Ritcey, 1986; Johnson y Thornton, 1987; Herlihy et al 1990; Short et al; 1990; Sengupta, 1993, Calvo y Pérez, 1994, entre otros). La necesidad de prevenir la formación de AMD ha provocado el desarrollo de numerosas investigaciones sobre los mecanismos de oxidación y su prevención (Singer y Stumm, 1970; Kleinmann, 1981; Nordstrom, 1982; Lowson, 1982; Caruccio et al., 1989 ...). Sin embargo, a pesar de la gran variedad de estudios que existe, la oxidación de los sulfuros es compleja y sus efectos pueden variar enormemente entre distintos lugares y condiciones, por lo que gestión adecuada de los AMD requiere la comprensión de los diversos procesos que controlan las variaciones espacio-temporales de su calidad. En numerosos estudios se ha presentado la composición de AMD originados en diferentes lugares, pero en la mayoría de ellos se aportan análisis simples derivados de un muestreo puntual y se encuentran muy pocos casos en los que se evalúan las variaciones estacionales de la composición de la disolución de salida de estos Antrosoles úrbicos de mina hiperácidos, ácidos o incluso neutros.

El objetivo del presente trabajo es, por tanto, evaluar las variaciones espaciales y estacionales que sufre la composición de las aguas de mina generadas en una amplia variedad de condiciones geoquímicas e identificar los procesos biogeoquímicos que las provocan. Para ello se realizó un seguimiento mensual de las aguas de drenaje de la escombrera de estériles de

lignito de As Pontes (NO España). En esta escombrera la mayor parte de los estériles son pizarras y sedimentos terciarios con distintos contenidos en materia carbonosa, siendo frecuente la presencia de pirita. Los distintos tipos de estériles apilados y los manejos realizados han dado lugar a una amplia variedad de condiciones físico-químicas en la superficie de la escombrera, cuya influencia es decisiva en la calidad resultante de las aguas de drenaje.

MATERIAL Y METODOS

La escombrera de la mina de lignito de As Pontes está diseñada para albergar unos 800 Mm³ de estériles, tendrá finalmente una altura de 220 m y una superficie de unas 1300 ha, de las que actualmente unas 370 ha están en proceso de restauración. Para el control de las escorrentías, los taludes fueron subdivididos en taludes parciales y bermas y un denso sistema de canales y cunetas las recogen y evacúan por gravedad. El contacto de estériles con diferente permeabilidad permite el afloramiento frecuente de aguas subsuperficiales en algunos taludes que son canalizadas hacia las cunetas de circulación general. Las tareas de restauración del suelo incluyen enmiendas con caliza o ceniza procedente de la combustión del lignito, fertilizaciones inorgánicas y orgánicas y, en algunas ocasiones, el extendido de una capa de tierra vegetal. Para asegurar la representatividad de todos los tipos de aguas surgentes y circulantes se seleccionaron un total de 21 puntos de control de calidad de aguas repartidos en las distintas áreas de restauración, que en orden cronológico se denominan: Calvo Sotelo (CS), E1, E2, EH y EF. En las superficies más antiguas (CS, E1) es frecuente la presencia de materiales ricos en sulfuros, mientras que las superficies más recientes (EH y EF) fueron construídas con materiales seleccionados con bajo o nulo contenido de pirita. En cada punto se realizó una toma de muestras con periodicidad mensual durante dos años, desde octubre de 1990 hasta diciembre de 1992, obteniéndose unas 500 muestras de agua, aproximadamente. Entre las muestras de este estudio se encuentran aguas de escorrentía, en contacto fundamentalmente con el material superficial, con tiempos de residencia generalmente cortos; aguas de infiltración que llegan hasta profundidades desconocidas y que luego afloran a la superficie en taludes de cotas más bajas tras tiempos de residencia variables; bolsas de agua atrapadas durante el proceso de apilamiento de los estériles en la escombrera, con largos períodos de contacto con el estéril hasta que afloran a la superficie en forma de surgencias.

El clima de la zona se caracteriza por su elevada pluviometría (precipitación media anual de 1684 mm) y temperaturas moderadas (temperatura media

anual de 11.6° C). Las temperaturas medias más elevadas se alcanzan en los meses de julio y agosto, coincidiendo con el período de precipitaciones más bajas. En la [Figura 1](#) se presenta la distribución de los valores medios mensuales de precipitaciones y temperatura durante el período de control de este estudio, octubre-90 a diciembre-92

En el momento del muestreo se realizaron las determinaciones de pH, eh y conductividad eléctrica. Las muestras se tomaron por duplicado y se filtraron por 0.45 µm. Una de las submuestras se acidificó con HNO₃ y se utilizó para la determinación de la concentración total de metales. Las concentraciones totales de Ca, Mg, Na, K, Fe, Al, Si, Mn, Zn, Ni and Co fueron medidas por ICP-AES con un equipo Thermo Jarrel Ash Atom Scan 25 y las de Cu, Cd and Pb fueron medidas por polarografía con un equipo Metrohm 646VA. SO₄²⁻ y Cl⁻ fueron determinados por cromatografía iónica (Dionex 2000), F⁻, NO₃⁻ y NH₄⁺, con electrodos ion-selectivos (Orion 94-09, Orion 93-07 and Orion 95-10, respectivamente), PO₄³⁻, por espectrometría visible con molibdato, así como Fe²⁺ utilizando o-phenantrolina. La concentración de Fe³⁺ fue calculada a partir de la diferencia entre el Fe total disuelto (Fet) y Fe²⁺.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Calidad de las aguas de drenaje

En los resultados obtenidos del análisis de las aguas se observa una gran variabilidad de condiciones Eh-pH y concentraciones iónicas, lo que ilustra la gran diversidad geoquímica de estos drenajes ([Tabla 1](#)). No obstante, presentan unas características generales que las diferencian marcadamente de las aguas naturales. Estas características vienen determinadas por el proceso de oxidación de los sulfuros, que afecta en mayor o menor medida a todas las aguas analizadas, como se desprende de las elevadas concentraciones de sulfatos obtenidas (entre 500 y 7500 mg L⁻¹). Durante el período de estudio se registraron valores extremos de pH de 2.1 y 8.0 valores de potencial redox entre 150 y 750 mV, aunque la mayoría de las aguas son de carácter fuertemente ácido (pH entre 2.5 y 3.5) y oxidante (Eh entre 600 y 750 mV) ([Fig. 2](#)). De forma general, estas aguas se caracterizan por la presencia de elevadas concentraciones de Fe, SO₄²⁺ y H⁺, derivados de la oxidación de la piritita, y de Si y Al y cationes básicos, derivados de la hidrólisis mineral acelerada en estas condiciones.

Los amplios rangos obtenidos para casi todos los parámetros de calidad ponen de manifiesto los distintos orígenes de las aguas, siendo el tipo de material que atraviesan y el tiempo de contacto los factores que determinan su composición. En función de los parámetros físico-químicos se pueden distinguir distintos grupos de aguas cuya calidad se puede relacionar con su procedencia, el grado de influencia del proceso de oxidación de los sulfuros y el grado de neutralización de la acidez generada. Así podemos observar los siguientes grupos principales ([Tabla 2](#)):

I. Aguas extremadamente afectadas por la oxidación de los sulfuros y escasamente neutralizadas.

II. Aguas muy afectadas por la oxidación de sulfuros, moderadamente neutralizadas

III. Aguas moderadamente afectadas por la oxidación de sulfuros:

IIIa. no neutralizadas

IIIb. neutralizadas

I.- Aguas extremadamente afectadas por la oxidación de sulfuros, escasamente neutralizadas

El primer grupo de aguas, que se aparta significativamente del resto, son de carácter fuertemente ácido, oxidantes y de elevada fuerza iónica e incluye las recogidas en las partes más antiguas de la escombrera (área CS). Los valores extremos de pH, Eh y CE han sido de 2.2-3.5, 521-707 mV y 1.0-6.5 mS cm⁻¹, respectivamente. Paralelamente a estos parámetros, se han registrado concentraciones muy altas de sulfatos (generalmente entre 4500 y 5000 mg L⁻¹, concentraciones ocasionales de hasta 7000 g L⁻¹) y de hierro disuelto (valores medios de Fet entre 700 y 1000 mg L⁻¹, ocasionalmente hasta 1600 mg L⁻¹). Presentan, además, muy elevados contenidos de Si (hasta 54 mg L⁻¹) y Al (hasta 450 mg L⁻¹), lo que refleja el carácter agresivo de estas aguas y su potencialidad para acelerar los procesos de hidrólisis mineral (proceso de acidólisis fuerte). La gran capacidad de generación ácida del proceso de oxidación de la pirita en esta zona se refleja en que las elevadas cantidades de cationes básicos puestos en disolución, principalmente Ca y Mg, para los que se registran concentraciones medias de 320-400 mg L⁻¹ y 150-250 mg L⁻¹, respectivamente, no han sido capaces de neutralizar la acidez del sistema.

II.- Aguas muy afectadas por la oxidación de la pirita, moderadamente neutralizadas

El segundo grupo de aguas, de características marcadamente diferentes a las anteriores, incluye todas las surgencias de las áreas E1 y E2 en el punto de su afloramiento a la superficie (4 puntos de control). Son de carácter ácido a débilmente ácido (valores medios de pH entre 4.6 y 5.7) y bajos valores de potencial redox (Eh medio entre 200 y 400 mV). Los bajos valores de Eh, claramente inferiores al de aguas superficiales bien aireadas, permiten pensar en su procedencia de zonas profundas poco oxigenadas. No obstante, estas condiciones no inhiben el avance de la oxidación de la pirita como se desprende de las altas concentraciones de sulfatos encontradas, si bien son sensiblemente inferiores a las obtenidas en el grupo anterior de aguas (valores medios entre 2200 y 2900 mg L⁻¹, y concentraciones máximas de 4500 mg L⁻¹).

A pesar de que el pH de estas aguas no es excesivamente bajo mantiene en disolución elevadas cantidades del hierro derivado de la oxidación de la pirita, hecho al que contribuyen los bajos valores de Eh. La concentración de Fet en este grupo de aguas oscila entre 360 y 600 mg L⁻¹, en valores medios, manteniéndose una relación molar SO₄²⁻:Fet entre 2.7 y 3.8, valores muy cercanos al teórico derivado del proceso de la oxidación de la pirita (SO₄²⁻:Fe=2:1). Esto indica que no se están produciendo procesos importantes de precipitación de compuestos de hierro durante el camino de afluencia de estas aguas desde zonas profundas a la superficie y/o que existe precipitación de algún tipo de sulfato que también retire este anión de la disolución, de forma que se mantienen las proporciones relativas de ambos. Las concentraciones de Si y Al son generalmente bajas, con valores medios normalmente inferiores a 10 y 1 mg L⁻¹, respectivamente.

La carga metálica de estas aguas es sensiblemente más baja que la mayoría de las del área CS, aunque se mantienen en disolución concentraciones elevadas de Mn (valores medios entre 43 y 63 mg L⁻¹).

De los cationes básicos destacan las altas concentraciones de Ca, con valores medios entre 423 y 464 mg L⁻¹ y máximos hasta 550 mg L⁻¹, lo que, junto con la menor oxidación pirítica que en el área de Calvo Sotelo, contribuye a explicar la neutralización parcial observada en estas aguas.

III.- Aguas moderadamente afectadas por la oxidación de la pirita

El tercer grupo de aguas incluye las recogidas en los canales de circulación general de la zona E2 y todas las recogidas en la zona EH. Las características

comunes de estas aguas son: concentraciones medias de SO_4^{2-} entre 1100 y 1900 mg L^{-1} y valores medios de conductividad entre 1.7 y 2.8 mS cm^{-1} . Estos valores son sensiblemente más bajos que los encontrados en los dos grupos anteriores, lo que implica un menor grado de influencia de los procesos de oxidación de la pirita y/o un mayor grado de dilución. Dentro de este grupo se pueden distinguir claramente dos subgrupos de aguas que se diferencian entre sí, fundamentalmente, por el grado de neutralización de la acidez generada durante la oxidación. En este sentido se observa un grupo de aguas de carácter muy ácido, aunque en menor medida que las del área CS (grupo IIIa) y otro de carácter neutro (grupo IIIb).

El grupo IIIa incluye, principalmente, las aguas recogidas en la zona E2. La acidez generada durante la oxidación de la pirita está escasamente neutralizada, presentando valores medios de pH en el rango 3.1-3.5. Son asimismo, de carácter oxidante, similares a las del área CS (valores medios de Eh entre 600 y 700 mV) y mantienen en disolución cantidades relativamente elevadas de hierro, pero siempre muy por debajo de las encontradas en los grupos de aguas anteriores (valores medios generalmente entre 20 y 200 mg L^{-1} con extremos de 4 y 340 mg L^{-1}). Las relaciones molares de SO_4^{2-} :Fe en disolución son siempre muy superiores a la teórica derivada de la oxidación de la pirita, lo que indica que se está produciendo una marcada precipitación de compuestos de Fe en los canales de circulación de agua, hecho que se refleja en la gran acumulación de oxihidróxidos en los fondos de los canales. Paralelamente a las condiciones de acidez, son elevadas las concentraciones de Si (valores medios entre 11 y 14 mg L^{-1}) y Al (generalmente entre 20 y 30 mg L^{-1} , pero con valores medios extremos de 145 mg L^{-1}), así como de distintos metales pesados.

El último grupo de aguas neutralizadas (IIIb) engloba, mayoritariamente, a las recogidas en la parte más elevada de la escombrera, zona EH. Este grupo de aguas procede de las zonas en las que el material apilado ha sido cuidadosamente seleccionado, habiendo quedado en la mayor parte de esta superficie pizarras de carácter alcalino. En consecuencia, la mayor parte de la acidez generada durante la oxidación de la pirita ha sido neutralizada (valores medios de pH entre 5.7 y 7.1), principalmente a través de la disolución de grandes cantidades de Ca, que presentan en estos puntos las mayores concentraciones de toda la escombrera (valores medios entre 450 y 500 mg L^{-1}). Consecuentemente los niveles de Fe y Al son muy bajos (inferiores a 1.5 y 0.1, respectivamente), así como de la mayoría de los metales pesados (Zn, Co, Ni, Cu y Pb). Sin embargo, mantienen en disolución concentraciones elevadas de Mn (entre 19 y 51 mg L^{-1}) y, puntualmente, de Cd que llega a alcanzar concentraciones medias de 58 $\mu\text{g L}^{-1}$, lo que se ve favorecido por los relativamente bajos valores de potencial redox (382-426 mV).

Variaciones temporales de la calidad de las aguas

El seguimiento mensual de las aguas de drenaje permite observar algunas tendencias asociadas a variaciones estacionales, si bien estas tendencias no son iguales para todos los tipos de aguas ([Fig. 3](#) y [4](#)). En primer lugar cabe destacar un comportamiento que se repite en las aguas más afectadas por la oxidación de sulfuros y menos neutralizadas (Grupos I y IIIa). En ellas se observa un descenso de pH paralelo a un aumento del potencial redox durante la temporada estival. Esta tendencia es más clara durante el primer año de seguimiento y presenta una relación directa con la distribución de las precipitaciones y las variaciones estacionales de temperatura durante los dos años de control. La intensidad de los cambios de pH y Eh varía según el punto de muestreo, habiéndose obtenido descensos de más de 1.5 unidades de pH desde abril hasta agosto del primer año y un aumento del potencial redox de 200 mV en el mismo período, produciéndose una recuperación a lo largo del otoño y el invierno ([Fig. 3a](#)). Este aumento de producción de acidez durante los meses de verano también fue observado por distintos autores (McGinness y Johnson, 1993; Backes et al., 1993), quienes lo atribuyeron a un aumento de la velocidad de oxidación de la pirita en esta época del año, debido al aumento de actividad que experimentan las bacterias oxidantes del Fe. Backes et al. (1993) estimaron que la velocidad de oxidación durante los meses de verano era entre 5 y 10 veces más elevada que en los meses de invierno. Estos autores mostraron, además, un aumento de concentración del Fe y el sulfato, junto con el aumento de producción de acidez. En las aguas de este estudio este hecho también es observado en algunos puntos. Así en las disoluciones IIIa se produce un aumento significativo de la concentración del Fet y el SO_4^{2-} , coincidiendo con las épocas de mayor producción de acidez ([Fig. 3a](#)). Sin embargo, en las del grupo I, el descenso del pH se asocia con un ligero descenso de la concentración del Fet, lo que indica que los procesos de precipitación de compuestos de Fe están contribuyendo de forma significativa a la producción de acidez. Junto con el descenso de la concentración del Fet, en ocasiones se observa un descenso de la concentración del Al, indicando que procesos de coprecipitación de ambos elementos pueden estar ocurriendo.

El aumento de la actividad de las bacterias oxidantes del Fe durante los períodos de mayor temperatura puede estar reflejado en las relaciones obtenidas entre las distintas formas de Fe disuelto. Así, se ha observado un aumento de la contribución de la forma oxidada, en detrimento de la forma reducida, durante el período de verano, mientras que lo contrario ocurre durante el período de invierno ([Fig. 5](#)). Estos cambios de distribución relativa de las formas del Fe son, sin duda, los responsables de los marcados cambios de potencial redox que experimentan las aguas, coincidiendo los mayores valores de Eh con las mayores relaciones $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$.

El marcado cambio estacional en la velocidad de oxidación de la pirita es un parámetro importante a tener en cuenta en la planificación de las tareas de restauración. Algunos autores observaron que la adición de distintos materiales orgánicos añadidos durante los meses más fríos del año complejaban rápidamente el hierro liberado durante los primeros pasos de la oxidación de la pirita, evitando su oxidación más rápida por medio del Fe^{3+} disuelto (Backes et al. 1993). Este efecto podría durar hasta los meses de verano, permitiendo el establecimiento de la vegetación sembrada en primavera. Por el contrario, si la adición de estos materiales se hacía durante el verano, tendrían que reaccionar con mayores cantidades de acidez y de hierro disuelto por lo que serían más rápidamente agotados.

Por otra parte, en el grupo de las disoluciones surgentes de zonas profundas (grupo II) las variaciones temporales son poco manifiestas, presentando características más o menos homogéneas a lo largo del año. En algunas surgencias se ha visto una mejoría relativa de la calidad del agua con el tiempo, reflejada en una tendencia hacia el ascenso del pH y el descenso de la concentración de SO_4^{2-} y Fe desde el inicio hasta el final del período de control (Fig. 3b). Este hecho podría estar indicando un parcial agotamiento del sistema de oxidación o una reducción de la velocidad de oxidación de los sulfuros con el tiempo.

Las variaciones observadas en el grupo de disoluciones más neutralizadas (IIIb) presentan una tendencia contraria a las más ácidas, observándose casi siempre un aumento del pH en los meses estivales y un descenso en los meses de mayor precipitación.. De este grupo de aguas las variaciones estacionales más pronunciadas las presenta el punto EH/8 que sufre un marcado descenso del potencial redox desde primavera hasta el verano, con una recuperación progresiva hacia el otoño (Fig. 4b). Casi de forma paralela al descenso del Eh, se produce un aumento del pH, que ha llegado a ser especialmente importante durante el primer año de muestreo, con un aumento progresivo de casi tres unidades de pH desde noviembre de 1990 hasta julio de 1991 y un descenso similar desde este mes hasta noviembre de 1991. De forma paralela al aumento de pH se registran descensos de la concentración de Fe, SO_4^{2-} , Al y distintos metales pesados. Estos cambios tan pronunciados difícilmente serían explicables por procesos de precipitación y redisolución, sino que pueden tener más relación con un microsistema particular. En esta zona se ha formado una pequeña laguna, de escasa profundidad que está alimentada principalmente por una surgencia y aguas de escorrentía y drenaje lateral del talud más próximo y en la que se ha instalado espontáneamente una frondosa vegetación de *Typha latifolia*. Este sistema podría estar funcionando como depuradora natural de las aguas, lo que parece estar apoyado, en primer lugar, por la estrecha relación que presenta la mejoría de la calidad de las aguas con el desarrollo de esta vegetación lacustre y, en segundo lugar, por la asociación de esta mejoría al descenso de precipitación de lluvias. En los meses más

secos el encharcamiento de la zona permanece, pero el nivel del agua desciende y su renovación es mucho más lenta, permitiendo el mantenimiento de las condiciones reductoras del sustrato y aumentando el tiempo de contacto de las aguas con el sustrato y la vegetación, mientras que en los meses lluviosos la circulación del agua en la zona es rápida, lo que provoca la aireación de las aguas y cortos tiempos de residencia en la pequeña laguna.

Numerosos estudios realizados en la última década sobre zonas húmedas naturales y artificiales, construídas principalmente para el tratamiento de drenajes ácidos de mina, han puesto de manifiesto una producción neta de alcalinidad y una reducción de la concentración de metales, si bien los mecanismos que estarían involucrados en estos procesos no parecen estar totalmente entendidos. Algunos de los procesos implicados en la mejora de la calidad de las aguas incluyen la sedimentación, adsorción, complejación, absorción vegetal o reacciones de oxidación-reducción mediatizadas microbiológicamente (Dunbabin y Bowmer, 1992). El desarrollo de una vegetación densa proporciona un sustrato adecuado para el desarrollo microbiológico, reduciéndose el potencial redox, y aporta materia orgánica que interviene en la adsorción y complejación metálica (Fernández-Rubio, 1991). Los mecanismos que podrían contribuir a la generación alcalina o consumo de acidez en las zonas húmedas son, principalmente, la reducción del sulfato a sulfuro y la reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} en la zona anaerobia, con intervención biológica (Vile y Wieder, 1993). Bacterias sulfato-reductoras han sido encontradas en un gran número de muestras tomadas en el sustrato de algunas lagunas y existe la evidencia de que el ión férrico se reduce a ferroso en la franja anaerobia de las zonas húmedas (Skousen y Sencindiver, 1988).

En el punto EH/8 de este estudio se produce un descenso de la concentración de sulfatos al tiempo que aumenta el pH, lo que podría explicarse por una reducción parcial y una inmovilización en el sustrato como sulfuro, lo que también estaría apoyado por el marcado descenso del potencial redox del agua, siendo seguramente mucho más bajo en el sustrato. En el funcionamiento de las zonas húmedas como depuradoras naturales parece crítico el flujo del agua y su tiempo de permanencia en contacto con el sustrato, existiendo una relación directa entre la mejora de la calidad del agua y el tiempo de contacto. Se ha indicado, por ejemplo, la gran diferencia que puede existir entre el agua que está directamente en contacto con el sustrato con la que está apenas unos pocos centímetros por encima, habiéndose obtenido en las primeras un pH de 3 a 5 unidades más alto que en las segundas y una concentración de hierro disuelto del 50 al 99% más bajo (Fernández-Rubio, 1991). Esto podría justificar la marcada diferencia de pH en el punto EH/8, entre los meses más lluviosos, en los que sube el nivel del agua y circula rápidamente, y los meses más secos, en los que ocurre lo contrario y el agua recogida procede de la zona directamente en contacto con el sustrato.

CONCLUSIONES

Este estudio ha permitido ilustrar las importantes variaciones espacio-temporales y los numerosos microsistemas que se pueden generar en los espacios afectados por actividades mineras. Para la gestión y aplicación de medidas de corrección de los efluentes líquidos generados en estas zonas se deben tener en cuenta, por tanto, estas variaciones.

La calidad de las aguas de drenaje es el resultado final de una combinación de complejas interacciones geoquímicas que sufren pulsos estacionales y en las que están involucrados numerosos iones de diferentes fuentes, principalmente de la oxidación de sulfuros y la hidrólisis acelerada de los minerales acompañantes. La composición de estas aguas viene determinada, por tanto, por el tipo de material que atraviesan, por el tiempo de contacto con él y las condiciones climáticas. La influencia de estos factores se ve reflejada en la amplia variación de las condiciones Eh-pH y concentraciones iónicas obtenidas. De forma general, estas aguas se caracterizan por la presencia de elevadas concentraciones de Fe, SO₄²⁻ y H⁺, derivados de la oxidación de la pirita, y de Si y Al y cationes básicos, derivados de la hidrólisis mineral acelerada en estas condiciones.

En función de las características de las disoluciones recogidas en los distintos puntos de este estudio se han diferenciado 4 grupos principales, en los que varía el grado de influencia de los procesos de oxidación de los sulfuros y el grado de neutralización alcanzado. Las de peor calidad, extremadamente ácidas, proceden de las áreas más antiguas de la escombrera, con suelos de mina en los que son abundantes los sedimentos carbonosos ricos en pirita y con muy escaso potencial de neutralización de ácidos. Las menos afectadas por la oxidación de sulfuros y mejor neutralizadas proceden de las áreas de más reciente construcción, en las que se ha aplicado criterios de selección de los estériles, habiéndose dejado en superficie pizarras de carácter alcalino y escaso contenido de azufre. Estos resultados demuestran que la gestión selectiva de los estériles es la práctica de restauración que mejor protección ofrece frente a la contaminación de aguas superficiales y subsuperficiales. La mejora de la calidad de los drenajes con esta práctica podría reducir de forma importante los costes de su tratamiento en la planta depuradora antes de su vertido a la cuenca receptora.

La mejora de la calidad del agua (neutralización de la acidez e inmovilización metálica) observada en una pequeña laguna con vegetación lacustre, establecida de forma natural en la escombrera de este estudio, confirma el

enorme potencial de estos ecosistemas para la depuración natural de las aguas ácidas de mina. La construcción de ecosistemas similares en las áreas más afectadas por la oxidación de sulfuros podría ayudar de forma significativa a la depuración natural de las aguas afectadas por este proceso y, por tanto, podría reducir su impacto sobre las superficies de restauración y la necesidad de su tratamiento.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte del proyecto "Monitoring of the Behavior and Evolution of a Coal Mining Waste Dump in the Process of Reclamation, 1990-1993", financiado por la EC dentro del Programa ACE. Los autores agradecen a los departamentos de Restauración y de Química de ENDESA por su importante colaboración tanto en el campo como en el laboratorio.

REFERENCIAS

ARC (Appalachian Region Commission) (1969): Acid Mine Drainage in Appalachia. Appalachian Regional Commission Report, Washington, D.C.

Backes, C.A., Pulford, I.D., Duncan, H.J. (1993): Seasonal variation of pyrite oxidation rates in colliery spoil. *Soil Use Manag.* 9, 31-34.

Caruccio, F.T., Hossner, L.R., Geidel G. (1989): Pyritic materials: acid drainage, soil acidity, and liming. In: *Reclamation of Surface-Mined Lands*. Hossner, ed. CRC Press, Inc, Boca Raton, Florida, 129-148.

Calvo, R., Pérez, A. (1994): Soil affected by acid mine waters in Galicia (NW Spain). *Water Air Soil Polut.* 73, 247-263.

Dunbabin, J.S. & Bowmer, K.H. (1992): Potential use of constructed wetlands for treatment of industrial wastewaters containing metals. *Sci. Tot. Environ.* 111, 151-168

Fernández Rubio, R. (1991): Tratamiento biológico de aguas en pantanales. *Tecno Ambiente* 1, 37-44.

Glover HG. (1982). Mine water pollution: An overview of problems and control strategies in the United Kingdom. In: *Mine Water Pollution*, P.E. Odendaal, ed., Pergamon Press, New York, 59-70.

Herlihy, A.T., Kaufmann, P.R., Mitch M.E., Brown D.D. (1990): Regional estimates of acid mine drainage impact on streams in the Mid-Atlantic and Southeastern United States. *Water Air Soil Pollut.* 50, 91-107.

Johnson CA, Thornton I. (1987): Hydrological and chemical factors controlling the concentrations of Fe, Cu, Zn and As in a river system contaminated by acid mine drainage. *Wat Res.* 21, 359-365.

Kempe J.O. (1982): Review of water pollution problems and control strategies in the South African mining industry. In: *Mine Water Pollution*, P.E. Odendaal, ed., Pergamon Press, New York, 27-58.

Kinney E.C. (1964). Extent of Acid Mine Pollution in the United States Affecting Fish and Wildlife. US Dept Interior, Fish and Wildlife Circular 191, Washington, D.C.

Kleinmann, R.L.P. (1981): Biogeochemistry of acid mine drainage and a method to control acid formation, *Min. Eng.* 33, 300-305.

Letterman R.D. & Mitsch W.J. (1978): Impact of mine drainage on a mountain stream in Pennsylvania. *Environ Pollut.* 17, 53-73.

Lowson, R.T. (1982): Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen. *Chemical Reviews* 82, 461-497.

McGuinness, S. & Johnson, D.B. (1993): Seasonal variations in the microbiology and chemistry of an acid mine drainage stream. *Sci. Tot. Environ.* 132, 27-41.

Nordstrom D.K. (1982): Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. In: *Acid sulfate weathering*. Soil Science Society of America. JA Kitrick, DS Fanning & LR Hossner, eds., Madison, WI, 37-56.

Ritcey, G. M. (1986) *Tailings Management. Problems and Solutions in the Mining Industry*, 1st edn, Vol. 6, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.

Sengupta, M. (1993). *Environmental Impacts of Mining: Monitoring, Restoration, and Control*. CRC Press, Inc, boca Raton, Florida.

Short T. M., Black J. A., Birge W. J. (1990): Effects of acid-mine drainage on the chemical and biological character of an alkaline headwater stream. *Arch Environ Contam Toxicol.* 19, 241-248.

Singer, P.C. & Stumm, S. (1970) Acidic mine drainage: The rate-determining step. *Science* 167, 1121-1123.

Skousen, J. & Sencindiver, J. (1988): The latest word on wetlands. *Green Lands.* 18(2), 25-27.

Vile, M. A. & Wieder, K. (1993): Alkalinity generation by Fe(III) reduction versus sulfate reduction in wetlands constructed for acid mine drainage treatment. *Water Air Soil Pol.* 69, 425-441.

Tablas y Figuras.

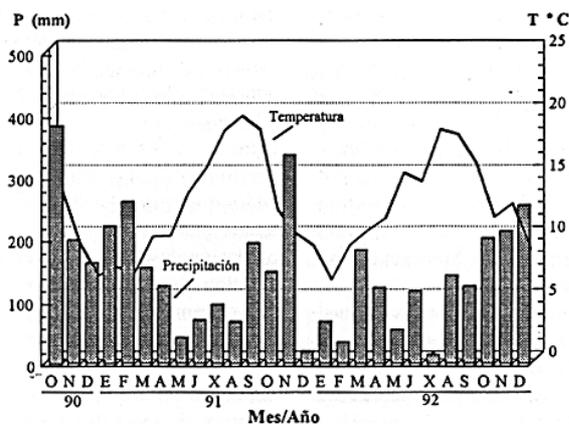


Fig. 1: Valores medios de precipitación y temperatura en As Pontes durante el período de control de la calidad de las aguas de la escombrera de la Mina Puentes.

Tabla 1. Composition de las aguas de drenaje de la escombrera de la Mina Puentes: valores medios, desviación típica (Std Dev), máximo y mínimo de distintos parámetros.

Variable	Media	Std Dev	Min	Max
pH	4.03	1.40	2.23	7.99
CE (mScm ⁻¹)	3.15	1.25	0.82	6.51
Eh (mV)	547	147	143	754
SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	2602	1458	424	7404
NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	1.12	3.77	0.03	43.99
Cl ⁻ (mg L ⁻¹)	22.89	12.14	6.25	96.40
F ⁻ (mg L ⁻¹)	1.00	1.21	<0.01	5.26
PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)	0.04	0.07	<0.01	0.643
NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	1.38	2.30	0.04	12.48
Ca (mg L ⁻¹)	352.6	114.1	50.7	602.5
Mg (mg L ⁻¹)	140.0	70.6	14.6	370.0
Na (mg L ⁻¹)	18.2	6.6	4.6	53.2
K (mg L ⁻¹)	5.7	2.2	0.7	19.0
Si (mg L ⁻¹)	13.2	10.4	1.6	54.0
Al (mg L ⁻¹)	43.00	62.01	<0.05	450.00
Fe _t (mg L ⁻¹)	395.50	432.37	<0.01	1592.00
FeII (mg L ⁻¹)	327.08	375.75	<0.01	1463.00
Mn (mg L ⁻¹)	49.62	30.47	1.30	148.70
Ni (mg L ⁻¹)	2.38	1.42	<0.01	8.60
Co (mg L ⁻¹)	2.09	1.24	<0.01	6.60
Zn (mg L ⁻¹)	3.18	2.95	<0.01	17.00
Cu (mg L ⁻¹)	0.33	0.55	<0.01	5.610
Pb (μg L ⁻¹)	2.8	5.2	<0.5	92.3
Cd (μg L ⁻¹)	16.3	22.1	<0.5	141.0

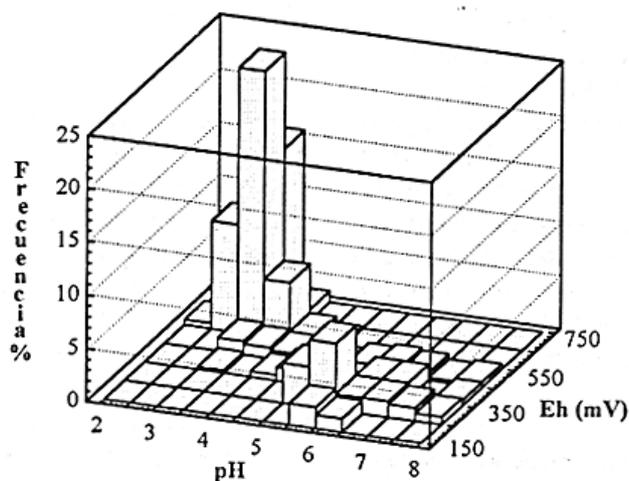


Fig. 2: Distribución de frecuencias de las condiciones Eh-pH de las aguas de drenaje de la escombrera de la mina de lignito de As Pontes.

Tabla 2: Intervalos de variación de los valores medios de distintos parámetros en función del tipo de agua.

Variable	Tipo de agua			
	I (6 puntos)	II (4 puntos)	IIIa (7 puntos)	IIIb (4 puntos)
pH	2.80 - 3.20	4.58 - 5.67	3.13 - 3.45	5.75 - 7.15
CE (mS cm ⁻¹)	4.07 - 4.90	3.01 - 3.52	1.67 - 2.82	2.26 - 2.59
Eh (mV)	579 - 664	214 - 432	615 - 695	382 - 426
SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	3906 - 4736	2257 - 2906	1082 - 2616	1551 - 1900
Ca (mg L ⁻¹)	321.0 - 440.0	423.2 - 464.0	178.1 - 298.0	396.0 - 476.8
Mg (mg L ⁻¹)	155.0 - 249.2	120.1 - 169.0	71.4 - 108.3	89.1 - 139.5
Na (mg L ⁻¹)	10.4 - 24.5	14.8 - 20.2	13.2 - 18.0	19.4 - 27.6
K (mg L ⁻¹)	2.3 - 7.8	4.4 - 5.7	2.9 - 6.0	5.2 - 9.8
Si (mg L ⁻¹)	12.8 - 44.1	4.1 - 9.4	11.2 - 14.0	3.8 - 6.6
Al (mg L ⁻¹)	47.8 - 156.4	0.2 - 27.7	22.9 - 144.9	0.1 - 2.1
Fe _t (mg L ⁻¹)	709.0 - 1050.0	360.9 - 599.0	6.2 - 296.5	0.3 - 14.6
Fe _{ll} (mg L ⁻¹)	330.0 - 868.0	252.6 - 535.0	3.0 - 239.8	0.1 - 11.20
Mn (mg L ⁻¹)	13.8 - 102.0	43.3 - 63.2	29.9 - 50.9	18.6 - 50.9

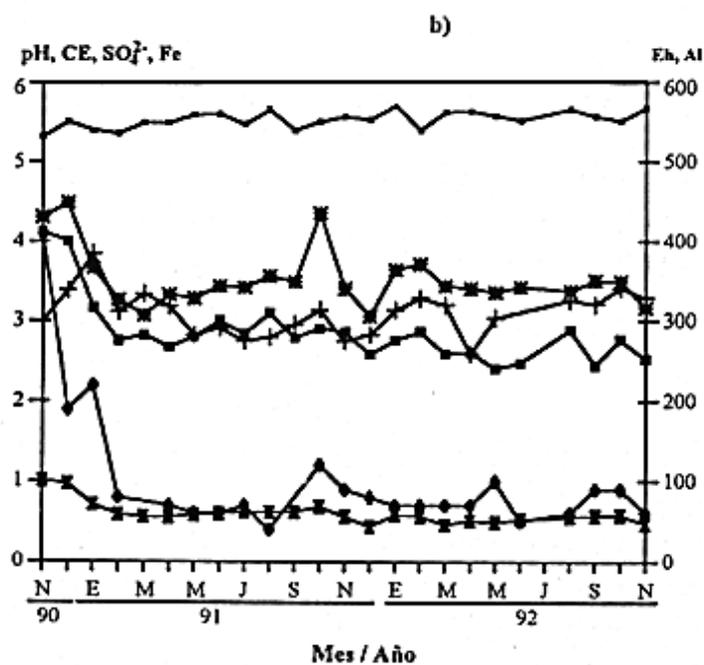
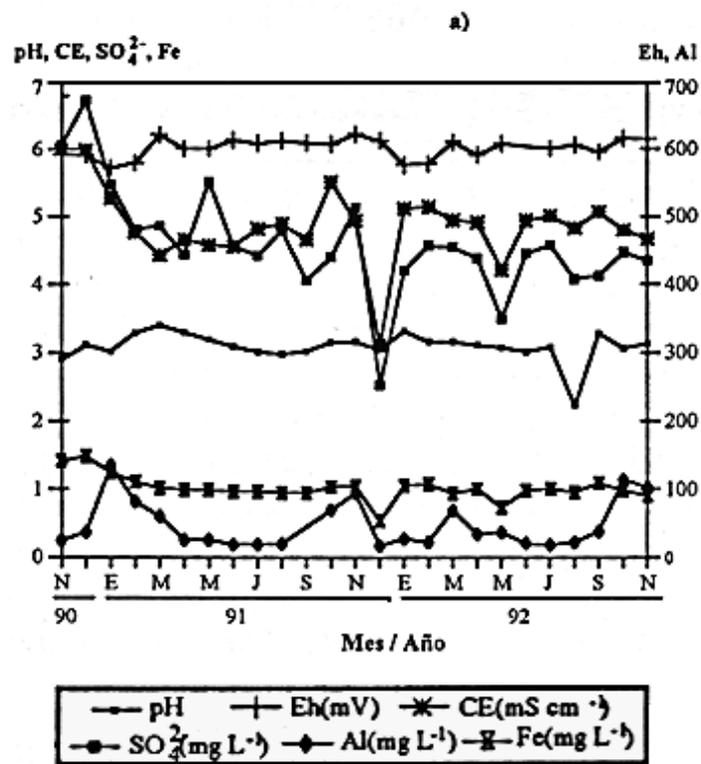


Fig. 3: Evolución temporal de algunos parámetros químicos de las aguas, ejemplos representativos de a) grupo I y b) grupo II.

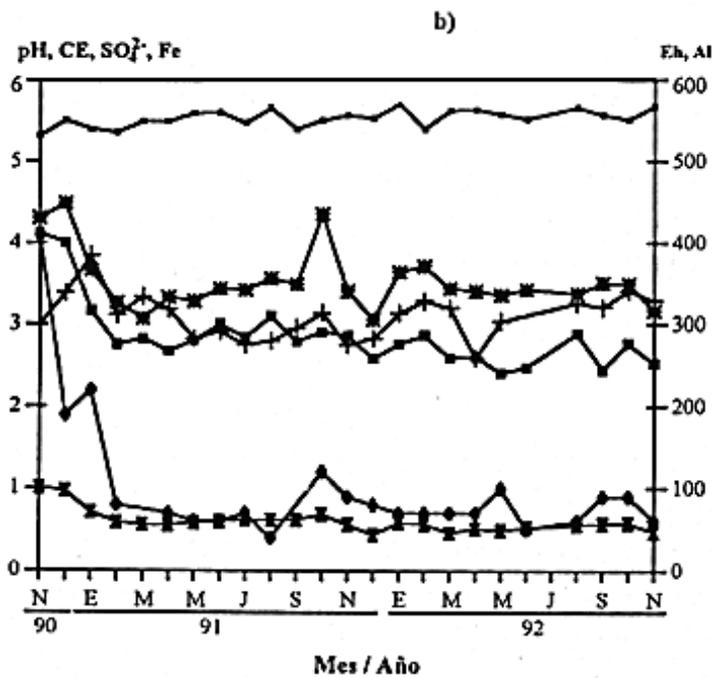
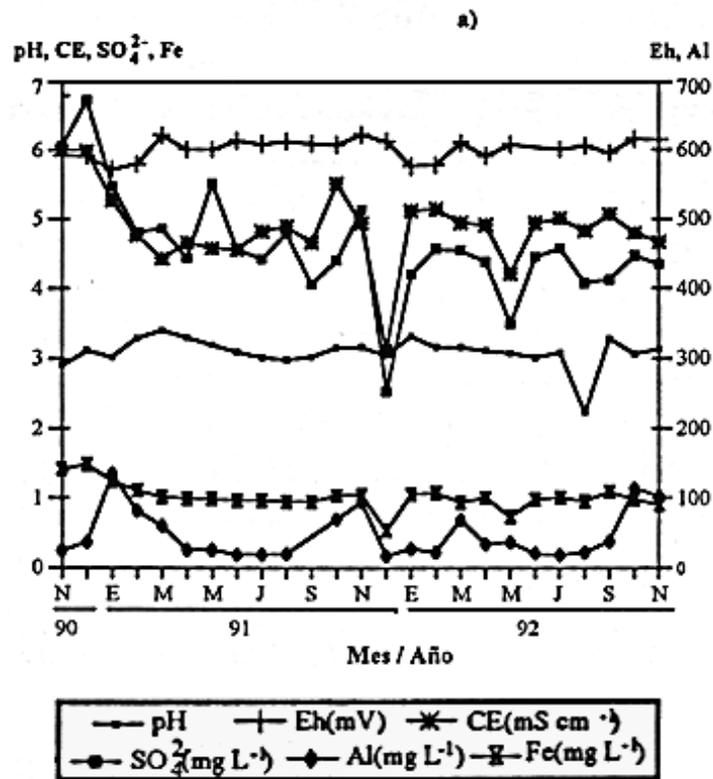


Fig. 3: Evolución temporal de algunos parámetros químicos de las aguas, ejemplos representativos de a) grupo I y b) grupo II.

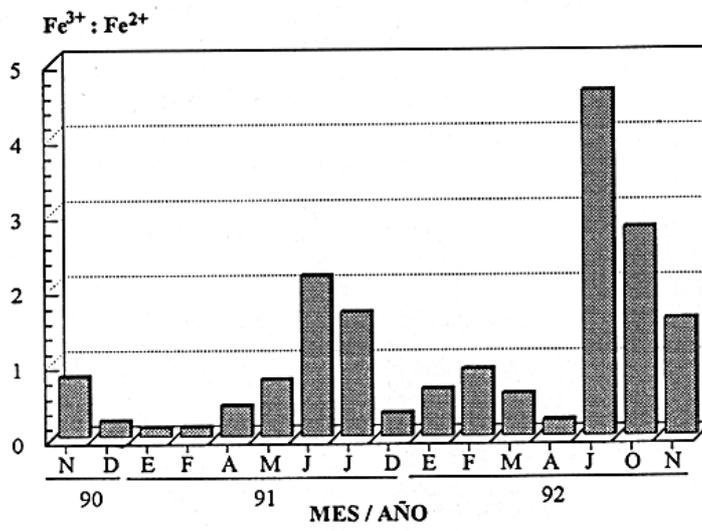


Fig. 5: Variación temporal de la relación $Fe^{3+}:Fe^{2+}$ en las aguas más afectadas por la oxidación de sulfuros.