

# Calidad ambiental de suelos y aguas de la Mina Fé: situación inicial y alternativas de recuperación

## AUTORESSES

Arán D. <sup>\*,1,2</sup>  
diegoaran@  
inproyen.com

Verde J. R. <sup>1,2</sup>

Antelo J. <sup>2</sup>

Macías F. <sup>3</sup>

\* Corresponding Author

<sup>1</sup>Inproyen Consulting SL. Santa Comba, A Coruña, Spain.

<sup>2</sup>Instituto de Investigaciones Tecnológicas, Universidad de Santiago de Compostela. Santiago de Compostela, A Coruña, Spain.

<sup>3</sup>Departamento de Edafología y Química Agrícola, Universidad de Santiago de Compostela. Santiago de Compostela A Coruña, Spain.

*Environmental quality of soils and waters in Fé Mine: Initial situation and remediation alternatives*

*Qualidade ambiental de solos e águas da Mina Fé: situação inicial e alternativas de recuperação*

Received: 14.08.2019 | Revised: 10.02.2020 | Accepted: 25.02.2020

## RESUMEN

La actividad minera contribuye a diferentes impactos ambientales. Tras el cierre es esencial una evaluación holística del estado de los principales componentes del ecosistema y de sus riesgos medioambientales, a modo de establecer y gestionar un programa de rehabilitación sostenible y específico a la situación ambiental existente. El objetivo de este trabajo fue evaluar la calidad química de los suelos y aguas de escorrentía de la mina de uranio, mina Fé (Saelices el Chico, España), con el fin de obtener un diagnóstico de la problemática ambiental existente y de las potenciales intervenciones de recuperación a aplicar. Los suelos localizados dentro del área minera y los suelos naturales de la zona adyacente fueron muestreados, analizados fisicoquímicamente y clasificados según la World Reference Base. Además, fueron recogidas muestras de aguas de escorrentía de las escombreras, para evaluación química y termodinámica, así como, en el período seco, eflorescencias de sales de la superficie de los materiales para análisis química y mineralógica. Los suelos naturales (clasificados como Leptosoles líticos, háplicos y esqueletales, Cambisoles lépticos y háplicos, Acrisoles plínticos y Fluvisoles háplicos y gleícos) presentan baja fertilidad (evaluada por la concentración de nutrientes y materia orgánica) y una fuerte tendencia erosiva lo que, junto con las condiciones climáticas de la zona, conllevan a un escaso desarrollo de la cobertura vegetal. Asimismo, estos suelos sólo se mantienen, de forma muy incipiente, en las áreas donde existe una cobertura vegetal permanente. La mayoría de los suelos de mina están desarrollados sobre diferentes mezclas de material de partida y residuos de mina ricos en sulfuros, clasificándose como Tecnosoles espólicos, sulfúricos o sálicos, dependiendo de sus propiedades y/o condiciones específicas. Estas mezclas de materiales disminuyen el efecto negativo de los materiales de escombrera, ya que las concentraciones totales de los elementos potencialmente tóxicos son similares (excepto para el Pb) a las determinadas en los suelos naturales. Sin embargo, estos suelos tienen elevado riesgo ambiental debido a la generación de drenajes hiperácidos (pH  $\approx$  2,8), hiperoxidantes (Eh  $\approx$  759 mV), hiperconductoras (CE  $\approx$  12,8 dS m<sup>-1</sup>) con altos contenidos en elementos potencialmente tóxicos (ej. Al, Fe y Mn) y sulfatos (22,9-33,9 g L<sup>-1</sup>). En el periodo seco, la ascensión por capilaridad de este drenaje contribuye a la formación de sales evaporíticas sobre los materiales las cuales fueron identificadas, principalmente, como sulfatos de Al y Mg (*epsomita* y *halotricita*). Estas fases sólidas son únicamente sumideros temporales de sulfato y metales, pues se redissuelven con las lluvias liberando nuevamente los elementos al medio. Además, la baja fertilidad y capacidad de cambio, acidez, pedregosidad y salinidad de los suelos de mina limitan la colonización natural y el desarrollo vegetativo. Teniendo en cuenta el riesgo ambiental y las características/condicionantes de los suelos de mina, el proceso de recuperación de la mina Fé debe enfocarse, principalmente, en la minimización de la oxidación de los sulfuros y mejora de la fertilidad para, consecuentemente, promover el establecimiento de una cobertura vegetal biodiversa y los procesos de edafogénesis y biogeoquímicos.

## ABSTRACT

Mining activity leads to several environmental impacts. After the closure, the realization of a holistic evaluation of the main ecosystem components and their environmental risks is essential in order to define and manage a sustainable rehabilitation program specific to the current environmental situation. The objective of this work was to evaluate the chemical quality of the soils and runoff waters of the uranium mine, Fé mine (Saelices el Chico, Spain), in order to establish a diagnosis of the existing environmental problems and potential recovery actions to apply. Soils located within the mining area and natural soils from adjacent areas were sampled, classified according to the World Reference Base and analysed for their physico-chemical properties. Moreover, runoff water samples were collected for chemical and thermodynamic evaluation as well as, in the dry period, salt efflorescences from surface materials for chemical and mineralogical analysis. The natural soils (classified as Lithic, Haplic and Skeletic Leptosols, Leptic and Haplic Cambisols, Plinthic Acrisols, and Haplic and Gleyic Fluvisols) have low fertility (evaluated by concentration of nutrients and organic matter) and a strong erosive tendency which, together with the climatic conditions of the area, lead to a poor vegetation cover development. These soils are very incipient and are only located in areas where there is a permanent vegetation cover. Most of the mine soils are developed on different mixtures of host rock and sulfide-rich wastes, being classified as Sulfidic or Salic Spolic Technosols, depending on their specific properties and/or conditions. These mixtures of materials diminish the negative effect of the mine wastes, since the total concentrations of potentially toxic elements are similar (except for Pb) between mine and natural soils. However, these mine soils present a high environmental risk due to the generation of leachates with hyper-acid ( $pH \approx 2.8$ ), hyper-oxidant ( $Eh \approx 759 \text{ mV}$ ) and hyper-conductor ( $EC \approx 12.8 \text{ dS m}^{-1}$ ) characteristics and with potentially high toxic elements (e.g. Al, Fe and Mn) and sulfates ( $22.9\text{--}33.9 \text{ g L}^{-1}$ ). In the dry period, the ascension of the soil solution rich in elements contributes to the formation of evaporitic salts on the materials which were mainly identified as Al and Mg sulfates (epsomite and halotrichite). These solid phases are only temporary sinks of sulfate and metals, since they are re-dissolved with rain, releasing the elements to the environment. Moreover, the low fertility and cation exchange capacity, high acidity, stoniness and salinity of the mine soils limit the natural colonization and vegetative development. Considering the environmental risk and characteristics/conditions of the mine soils, the recovery process of the Fé mine should focus, mainly, on the sulfide oxidation minimization and fertility improvement in order to promote the establishment of a biodiverse plant cover as well as pedogenetic and biogeochemical processes.

## RESUMO

A atividade mineira gera diferentes impactos ambientais. Após o fecho da mina, é essencial fazer uma avaliação holística do estado dos principais componentes do ecossistema e dos seus riscos ambientais de modo a estabelecer e gerir um programa de reabilitação sustentável e específico para a situação ambiental existente. O objetivo deste trabalho foi avaliar a qualidade química dos solos e águas de escorrência da mina de urânio, mina Fé (Saelices el Chico, Espanha) com o fim de obter um diagnóstico da problemática ambiental existente e das potenciais intervenções de recuperação a aplicar. Os solos localizados dentro da área mineira e os solos naturais da zona adjacente foram analisados relativamente às propriedades físico-químicas e classificados segundo a World Reference Base. Além disso, foram colhidas amostras de águas de escorrência das escombrelas para avaliação química e termodinâmica, bem como, em período seco, eflorescências de sais da superfície dos materiais para análise química e mineralógica. Os solos naturais (classificados como Leptosolos Líticos, Háplicos e Esqueléticos, Cambissolos Lépticos e Háplicos, Acrissolos Plínticos e Fluvisolos Háplicos e Gleicos) apresentam baixa fertilidade (avaliada pela concentração de nutrientes e matéria orgânica) e uma forte tendência para sofrer erosão, o que conjuntamente com as condições climáticas da zona contribuem para um escasso desenvolvimento da cobertura vegetal. Estes solos são muito incipientes e estão apenas localizados em áreas onde há uma cobertura vegetal permanente. A maioria dos solos de mina desenvolveram-se em diferentes misturas de rochas encaixantes e resíduos mineiros ricos em sulfuretos, classificando-se como Tecnossolos Espólicos, Sulfúricos ou Sállicos, dependendo das suas propriedades e/ou condições específicas. Estas misturas diminuem o efeito negativo dos materiais de escombrela pois as concentrações totais dos elementos potencialmente tóxicos são semelhantes (exceto para o Pb) às determinadas nos solos naturais. Contudo, estes solos de mina apresentam um elevado risco ambiental devido à geração de lixiviados com características de pH hiperácido ( $pH \approx 2,8$ ) hiperoxidante ( $Eh \approx 759 \text{ mV}$ ) e hipercondutor ( $EC \approx 12,8 \text{ dS m}^{-1}$ ) e com altos teores de elementos potencialmente tóxicos (por ex. Al, Fe e Mn) e sulfatos ( $22,9\text{--}33,9 \text{ g L}^{-1}$ ). No período seco, a ascensão por capilaridade destas soluções ricas em elementos contribui para a formação de sais evaporíticos sobre os materiais de escombrela, os quais foram principalmente identificados como sulfatos de Al e Mg (epsomite e halotrichite). Estas fases sólidas são sumidouros temporários de sulfato e metais porque são redissolvidas pela água da chuva, libertando os elementos para o ambiente. Além disso, a baixa fertilidade e capacidade de troca catiónica, acidez, pedregosidade e salinidade dos solos de mina limitam a colonização natural e o desenvolvimento vegetativo. Tendo em conta o risco ambiental e as características/condicionantes dos solos de mina, o processo de recuperação da mina Fé deve focar-se, principalmente, na minimização da oxidação dos sulfuretos e na melhoria da fertilidade dos solos para promover o estabelecimento de uma cobertura vegetal biodiversa e os processos pedogenéticos e biogeoquímicos.

**PALABRAS CLAVE**  
Drenaje ácido, elementos potencialmente tóxicos, estrategia de recuperación ambiental, sales evaporíticas, unidades edáficas.

**KEYS WORDS**  
Acid drainage, potentially toxic elements, strategy of environmental rehabilitation, evaporitic salts, edaphic units.

**PALAVRAS-CHAVE**  
Drenagem ácida, elementos potencialmente tóxicos, estratégia de recuperação ambiental, sais evaporíticos, unidades edáficas.

## 1. Introduction

Las explotaciones mineras son consideradas una actividad importante para el desarrollo socioeconómico de la sociedad moderna. Los principales impactos originados por la minería son consecuencia no sólo de la actividad extractiva (ej. degradación paisajística, alteración de la estructura del suelo o de los flujos de escorrentía), sino también de las características mineralógicas y físico-químicas de las escombreras que se acumularon en el área minera. Estas escombreras, generalmente, presentan baja estabilidad estructural y fertilidad, así como elevadas concentraciones de elementos potencialmente tóxicos (Wong 2003). Por otra parte, la presencia de fases sólidas reactivas en los materiales de escombrera, como son los sulfuros, y el cambio en las condiciones de potencial redox respecto a su situación original, aumenta la capacidad de generación de drenaje ácido ( $\text{pH} < 3$ ) y potencia graves problemas ambientales por el incremento de la movilidad y biodisponibilidad de diferentes elementos tóxicos (ej. As, Se, Cd, Cu) que pueden encontrarse asociados a los sulfuros (Nodstrom 1982; Monterroso y Macías 1998a, 1998b; Monterroso et al. 1998; Abreu et al. 2010; Sánchez-España et al. 2005). La composición de los drenajes ácidos de mina está determinada por el tipo de material que el agua de lluvia atraviesa y las fases sólidas existentes, así como los tiempos de residencia o interacción propios de cada sistema (Monterroso et al. 1998). En general, los suelos desarrollados sobre residuos de minería y metalurgia presentan baja calidad físico-química y biológica, si bien en algunos casos pueden ser colonizados por vegetación espontánea y tolerante. Así, el problema ambiental presente en muchas áreas mineras se relaciona no sólo con las características extremas de las escombreras y suelos desarrollados sobre estos materiales, sino también con el potencial de generación de drenaje ácido.

Para el suceso de la rehabilitación ambiental de un área es fundamental poseer con la mayor cantidad de información, no sólo de la problemática (ej. distribución de la contaminación, composición química de los

materiales), sino también de la caracterización y condiciones específicas del lugar (geología, climatología y geomorfología) (Bech et al. 2014). Además, debido a la complejidad de las escombreras y suelos de las áreas mineras, principalmente las que presentan sulfuros, es esencial una evaluación holística que contemple la calidad de los componentes suelo-agua, los riesgos medioambientales asociados a cada mina así como el análisis de las tendencias termodinámicas del sistema suelo-agua. Esta evaluación permite conocer los verdaderos problemas, así como trazar y gestionar el programa de rehabilitación más adecuado y sostenible para cada situación ambiental y socio-económica así como reducir costos futuros de tratamiento de aguas ácidas o mantenimiento de las áreas rehabilitadas.

El objetivo de este trabajo fue evaluar las características físico-químicas de los suelos de una mina de uranio (mina Fé, Saelices el Chico, Salamanca, España) y la calidad química de las aguas de escorrentía de los suelos de la mina. Esto permitirá realizar un diagnóstico de la problemática ambiental existente y de las potenciales intervenciones de recuperación a aplicar.

## 2. Material y Métodos

### 2.1. Área de estudio

La mina Fé está localizada en Saelices el Chico (29T 702113 4501299), en las proximidades de Ciudad Rodrigo (Salamanca, España), con una superficie de  $3,2 \times 10^6 \text{ m}^2$ . La región presenta condiciones climáticas de tipo mediterráneo, con una fuerte influencia continental (tipo CSA - clasificación de Köppen). La precipitación media anual es de 503 mm y las temperaturas varían entre 4 y 30 °C. Los regímenes de humedad y temperatura del suelo son xérico y méxico, respectivamente.

Esta mina explotó el depósito de uranio más importante en España, con una reserva de más

de 16000 Mg de  $U_3O_8$ , el cuál fue originado por un sistema de procesos hidrotermales complejos hace 34,8 millones de años (Both et al. 1994). El origen de la mineralización en este yacimiento se atribuye a una re-movilización y transporte del U contenido en los metasedimentos del complejo esquisto-grauváquico, principalmente pizarras ampelíticas, y su posterior deposición por el complejo uranil-carbonatado en zonas fracturadas de los esquistos (Arribas 1985). Según este autor, las especies que presentan U en este yacimiento son principalmente *uraninita* y *pechblenda* ( $UO_2$ ), así como fases sólidas secundarias de composición variable, como por ejemplo *iantinita* ( $U^{4+}(UO_2)_5O_7 \cdot 10H_2O$ ), *autunita* ( $U^{4+}(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 11H_2O$ ), y *kasolita* ( $Pb(UO_2)(SiO_4) \cdot H_2O$ ), que están asociadas a diferentes sulfuros, principalmente de Fe, como la pirita o marcasita, pero también de Pb, Zn y Cu. La extracción minera y concentración de U se realizaron entre los años 1975 y 2000 por la empresa ENUSA.

Después del cese de las actividades de extracción, se inició un plan de recuperación para evitar el riesgo de radiactividad, el cual consistió en encapsular los residuos radioactivos bajo una capa de arcosa con un espesor de 30 cm. Sobre esta capa se depositó una mezcla heterogénea (30 cm espesor) de material de escombrera sin radioactividad y de roca de la zona con sus respectivos suelos. Por último, se adicionó una capa superficial (30 cm) de suelo de la zona que tenía sido retirado y acumulado durante la operación minera. Estas acciones modificaron, en mayor o menor medida, la dinámica del sistema hídrico ayudando a favorecer los procesos de escorrentía superficial y delimitando la infiltración a capas profundas.

## 2.2. Caracterización de suelos y aguas

En el área minera se recogieron un total de 59 muestras de suelos en septiembre de 2015. Estas muestras son representativas de suelos localizados en el área minera ( $n = 46$ ), desarrollados sobre distintos residuos de mina y rocas encajantes en diferentes proporciones, así como de suelos naturales de la zona adyacente a la mina ( $n = 13$ ). La clasificación de los suelos fue realizada de acuerdo con sus características físico-químicas, las observaciones obtenidas en

campo y las directrices de la World Reference Base (IUSS Working Group WRB 2015).

En cada punto de muestreo se recogió una muestra compuesta de suelo ( $\approx 2$  kg) hasta una profundidad de 20 cm, correspondiente al horizonte superficial. Las muestras de suelo se secaron al aire y fueron homogeneizadas y tamizadas. En la fracción  $< 2$  mm se analizaron: pH en  $H_2O$  y KCl (1:2,5 m:V), P extraíble (Olsen et al. 1954), y contenidos totales de C, N y S (TruSpec CHN-1000, LecoSC-144DR). La capacidad de intercambio catiónica efectiva se determinó con una solución de  $NH_4Cl$  1 M (Peech et al. 1947). El contenido total de elementos se extrajo de las muestras de suelo (fracción  $< 2$  mm molida) con *aqua regia* (0,5 g en 9:3  $HNO_3$ :HCl) en un digestor microondas (ETHOS Plus, Milestone; 15 min para alcanzar  $180^\circ C + 5$  min a  $180^\circ C + 5$  min para alcanzar  $200^\circ C + 5$  min a  $200^\circ C$ ). Las disoluciones obtenidas se almacenaron a  $4^\circ C$  hasta su análisis químico.

Para evaluar la calidad de las aguas del área de explotación se recogieron un total de 11 muestras, entre noviembre de 2014 y julio de 2015, de una poza denominada "Caldera" en la que convergen las aguas que emergen del hueco de explotación y las aguas de escorrentía de las escombreras adyacentes. El análisis de la calidad química de estas aguas, en contacto con los residuos mineros, permite evaluar la situación ambiental actual y predecir, mediante modelos termodinámicos de equilibrio, las tendencias de evolución del sistema y, consecuentemente, establecer los principales puntos de enfoque del sistema de recuperación ambiental.

En el momento del muestreo de agua se midió in situ el pH, potencial rédox y conductividad eléctrica. Todas las muestras fueron filtradas en campo ( $< 0,45 \mu m$ ) y divididas en dos sub-muestras para llevar a cabo distintos análisis químicos. Una sub-muestra fue acidificada a  $pH < 2$  con  $HNO_3$  concentrado, mientras que la segunda sub-muestra se conservó sin acidificar. Todas las muestras fueron almacenadas a  $4^\circ C$  hasta su análisis químico.

En los extractos obtenidos de la digestión de las muestras de suelo y en las muestras de agua se determinó el contenido de Al, Ca, Mg, Na, K, Co,

Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, y Zn mediante espectroscopia de absorción atómica de llama (FAAS, Perkin Elmer 1100B); As y Cd por espectroscopia de absorción atómica en horno de grafito (GFAAS; Perkin Elmer 4110ZL); y fosfato mediante el método de azul de molibdeno (Murphy y Riley 1962). En las muestras de agua se determinó también la concentración de Cr y Si por FAAS; Sb y Se por GFAAS; sulfatos, nitratos y cloruros por cromatografía iónica (Dionex series 4500i); nitritos y amonio con un analizador de flujo (Third generation continuous flow analyser 2000); y fluoruros con electrodo selectivo (MetroHM 692 pH/ION METER).

En el período seco (mayo-octubre) se forman eflorescencias de sales evaporíticas en la superficie de los materiales, las cuales fueron recogidas. Estas sales se almacenaron en recipientes herméticos a temperatura ambiente y protegidos de la luz. El análisis mineralógico de las sales se realizó en muestras de polvo (< 45 µm), previamente seleccionadas tras análisis con un microscopio binocular según color y morfología, mediante difracción de rayos X (DRX; Bruker DRX D2 Phaser) usando radiación Cu K $\alpha$ . Para la identificación mineralógica se consideró, además de las difracciones obtenidas por DRX, la composición elemental, pH de los lixiviados, así como la temperatura y humedad relativa del área minera. Después de ser analizadas por XRD, las muestras de sales se disolvieron en agua (1:20 m:V) hasta su completa disolución y su composición química (pH < 3,5) se determinó mediante FAAS y GFAAS.

El control de calidad interno incluyó el uso de muestras de referencia certificada (SO<sup>-2</sup> Soil simple-CANMET, NIST 2782 Industrial Sludge) y soluciones estándar certificadas, así como réplicas analíticas de las muestras, blancos y estándares de laboratorio.

### 2.3. Análisis de datos

Con los resultados analíticos de las muestras de agua se realizó la modelización termodinámica usando el software de especiación PHREEQC (Parkhurst y Appelo 2013), para conocer las actividades de las principales especies químicas presentes y las tendencias de evolución

mineralógica. El análisis estadístico se realizó con el programa Statistica versión 8.0 para Windows (StatSoft, Inc. 2007). Para evaluar las diferencias entre los dos grupos de suelos (suelos de mina vs suelos naturales) se utilizó el test no paramétrico de Mann-Whitney a  $p < 0,05$ . Tanto para los análisis estadísticos como para la modelización termodinámica, los resultados inferiores al límite de detección fueron asumidos como la mitad del valor de dicho límite.

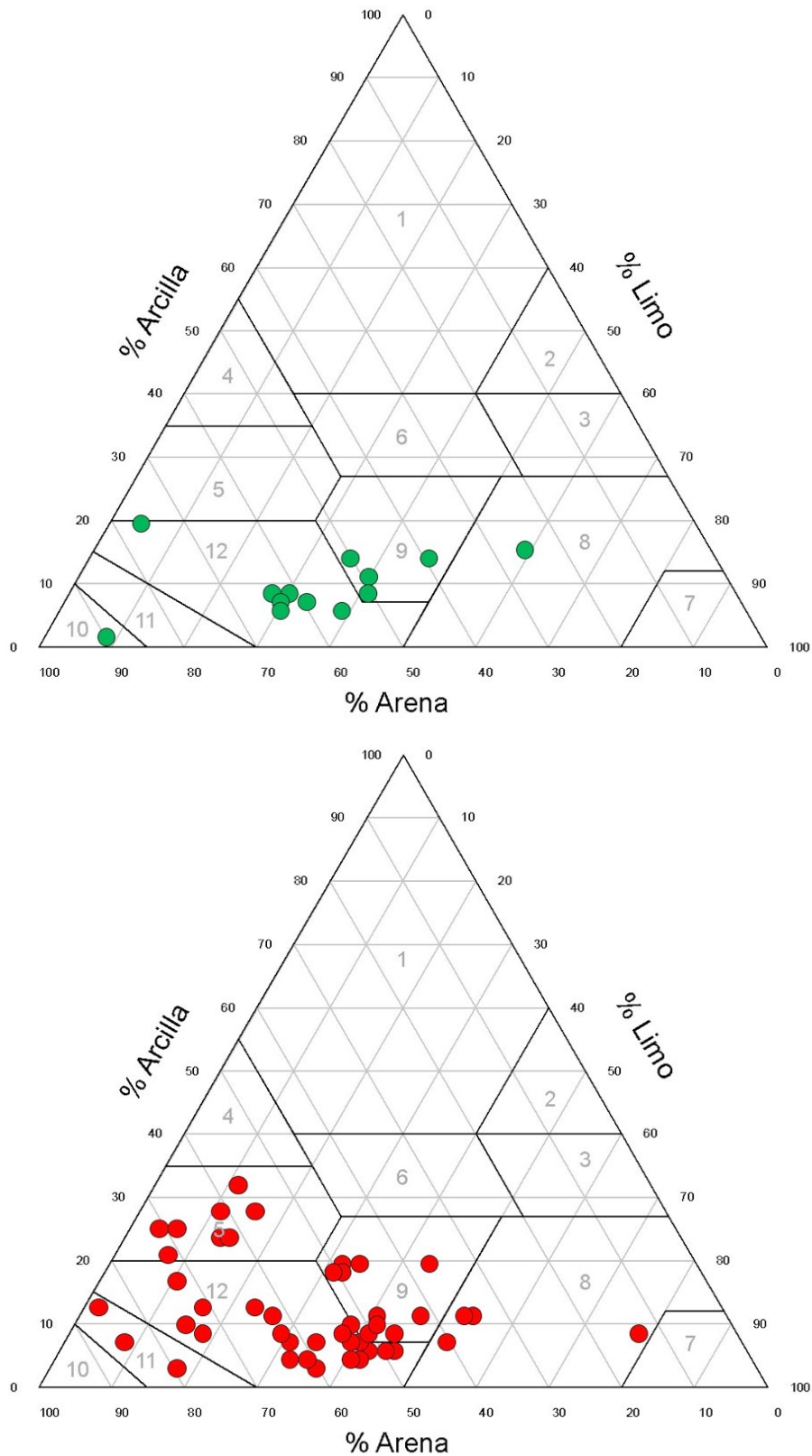
Para la evaluación de los condicionantes limitantes de los suelos, se asignaron una serie de valores críticos a cada uno de los parámetros físicos-químicos siguiendo el procedimiento para la Clasificación de Capacidad de Fertilidad del Suelo (Buol et al. 1975, modificado por Calvo de Anta et al. 1992), y teniendo en cuenta los límites de los elementos potencialmente tóxicos (NGR, establecidos para Galicia y materiales Hercínicos) que pueden generar riesgos ambientales (Macías y Calvo de Anta 2008).

## 3. Resultados y Discusión

### 3.1. Caracterización y clasificación de los suelos

De un modo general, los suelos de mina presentan gran heterogeneidad en sus características, comparativamente a los suelos naturales, debido a los materiales de partida sobre los que se desarrollaron. Esto se refleja en la ausencia de diferencias significativas para muchas de las características químicas analizadas (**Tablas 1 y 2**). La textura de los suelos naturales es principalmente franco-arenosa, mientras que los suelos de mina tienen texturas desde arenoso-franca hasta franco-arcillo-arenosa (**Figura 1**).

Los suelos naturales presentaron un pH ácido o débilmente ácido (**Tabla 1**). Los suelos de mina mostraron una mayor variabilidad en la reacción del suelo, desde neutra a ácida, con frecuentes valores de pH en agua y KCl menores a 3,5 (reacción hiperácida). Estos valores de pH se diferencian de los obtenidos para los suelos naturales (**Tabla 1**).



**Figure 1.** Clases texturales de los suelos naturales (A) y de mina (B): 1-Arcilloso; 2-Arcillo limoso; 3-Franco arcillo limoso; 4-Arcillo arenoso; 5-Franco arcillo arenoso; 6-Franco arcilloso; 7-Limoso; 8-Franco limoso; 9-Franco; 10-Arenoso; 11-Arenoso franco; 12-Franco arenoso.

Los contenidos totales de C y N fueron muy bajos (**Tabla 1**), especialmente en las muestras correspondientes a los suelos de mina, encontrándose diferencias entre los grupos de muestras. Estos valores traducen un bajo contenido de materia orgánica del suelo, lo que conlleva una baja estabilidad estructural, menor capacidad de retención de agua y menor resistencia a los procesos erosivos, así como una escasa actividad biológica en los suelos

(FAO & ITPS 2015). El contenido total de S no presentó diferencias entre los grupos de suelos, si bien se encontró una mayor variabilidad en los suelos de mina, con valores máximos de  $78,0 \text{ g kg}^{-1}$  (**Tabla 1**). El contenido total de P tampoco mostró diferencias entre ambos grupos de muestras; sin embargo, la cantidad de P disponible ( $P_{\text{Olsen}}$ ) fue significativamente mayor en los suelos de mina (**Tabla 1**).

**Table 1.** Características químicas de los suelos naturales y suelos de mina de la mina Fé (mínimo-máximo (mediana; media))

|   | Suelos naturales (n = 13) | Suelos de mina (n = 46)  |
|---|---------------------------|--------------------------|
| $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$          | 5,06-6,68 (5,51; 5,68*)   | 3,25-6,95 (5,20; 5,04*)  |
| $\text{pH}_{\text{KCl}}$                  | 3,41-5,97 (4,58; 4,72*)   | 3,13-6,43 (3,84; 4,06*)  |
| <i>g kg<sup>-1</sup></i>                  |                           |                          |
| $C_{\text{total}}$                        | 3,00-47,8 (29,9; 26,8*)   | 2,50-55,4 (9,20; 13,0*)  |
| $N_{\text{total}}$                        | 0,03-3,20 (2,00; 1,70*)   | 0,03-4,50 (0,30; 0,70*)  |
| $S_{\text{total}}$                        | 0,17-0,60 (0,30; 0,30)    | 0,04-78,0 (0,40; 3,40)   |
| <i>mg kg<sup>-1</sup></i>                 |                           |                          |
| $P_{\text{total}}$                        | 133-585 (328; 331)        | 80,2-751 (388; 375)      |
| $P_{\text{Olsen}}$                        | 1,04-6,25 (2,49; 2,77*)   | 0,03-35,8 (4,24; 6,78*)  |
| <i>cmol<sub>(+)</sub> kg<sup>-1</sup></i> |                           |                          |
| pH  | 3,89-7,24 (4,72; 5,00*)   | 3,04-6,09 (4,10; 4,24*)  |
| H <sup>+</sup>                            | —                         | 0,02-10,3 (0,36; 1,16)   |
| Al <sup>3+</sup>                          | < 0,12-3,15 (0,20; 0,92*) | 0,14-13,9 (1,61; 2,72*)  |
| Ca <sup>2+</sup>                          | 1,27-21,6 (9,91; 9,19)    | 0,20-315 (7,31; 15,3)    |
| Mg <sup>2+</sup>                          | 0,38-2,92 (1,18; 1,26*)   | 0,23-55,6 (2,64; 4,72*)  |
| Na <sup>+</sup>                           | 0,02-0,11 (0,07; 0,06)    | 0,01-0,44 (0,06; 0,07)   |
| K <sup>+</sup>                            | 0,13-0,91 (0,27; 0,31)    | < 0,01-1,07 (0,22; 0,25) |
| CICe                                      | 1,83-23,3 (11,9; 11,2)    | 3,44-316 (13,2; 23,0)    |

CICe: Capacidad de intercambio catiónico efectiva. \* Diferencias significativas entre los dos grupos de suelos estudiados ( $p < 0,05$ ).

La gran variabilidad en la capacidad de intercambio catiónico efectiva (CICe) de los suelos de mina es debido, fundamentalmente, a la gran variación en el contenido de arcillas (**Figura 1**). A pesar de no observarse diferencias entre ambos grupos de suelos, sí se encontraron para los contenidos de Al y Mg intercambiable, siendo los suelos de mina aquellos que presentaron porcentajes de saturación máximos del 60% y 70% para el Al y Mg intercambiable, respectivamente (**Tabla 1**).

Los contenidos totales de elementos fueron similares, con excepción del Pb (**Tabla 2**). Sin embargo, de forma general, los suelos de mina alcanzan mayores concentraciones totales de elementos. Aunque la heterogeneidad es elevada, el contenido total de los distintos elementos es menor que el observado para otros suelos de mina (y suelos agrícolas adyacentes) localizados en la misma franja de la mina Fé (Abreu et al. 2007, 2014a, 2014b; Neves et al. 2012; Ferreira da Silva et al. 2013; Ávila

et al. 2017). Para estos suelos de mina, este hecho puede estar relacionado con la dilución de la contaminación al mezclar materiales de escombreras con suelos naturales en el proceso de cierre.

La concentración total de elementos en el suelo es considerada un indicador del grado de contaminación, siendo utilizado en muchos países como un parámetro de la legislación para la protección y calidad del suelo (Santos et al. 2017). Debido a que la Comunidad Autónoma en la que se sitúa el área minera no dispone de legislación ni valores máximos admitidos, se usaron los valores genéricos de referencia (NGR) de Galicia para los diferentes usos del suelo (DOGA 2009) y los valores del nivel de fondo edafogeoquímico establecido por

Macías y Calvo de Anta (2008). Estos valores son considerados válidos pues están basados en las variaciones naturales de los suelos dentro de la misma zona del Macizo Hercínico que el yacimiento de Saelices el Chico. Se consideraron como referencia los materiales esquistosos y pizarreños, dado que las características geológicas de estos materiales son similares a los presentes en el complejo esquisto-grauváquico de la zona estudiada. Así, se observó que gran parte de los suelos de mina tienen contenidos que exceden los valores máximos de As, Co, Cu, Mn, Ni y Pb establecidos para diferentes usos y protección de la salud humana (DOGA 2009). Por otro lado, los suelos naturales, también presentan contenidos de As, Mn y Zn que superaron, en algún caso, el fondo edafogeoquímico indicado en Macías y Calvo de Anta (2008) (Tabla 2).

**Table 2.** Concentración total ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) de los elementos químicos de los suelos naturales y de la mina Fé (mínimo-máximo; (mediana; media)), NGR y fondo edafogeoquímico

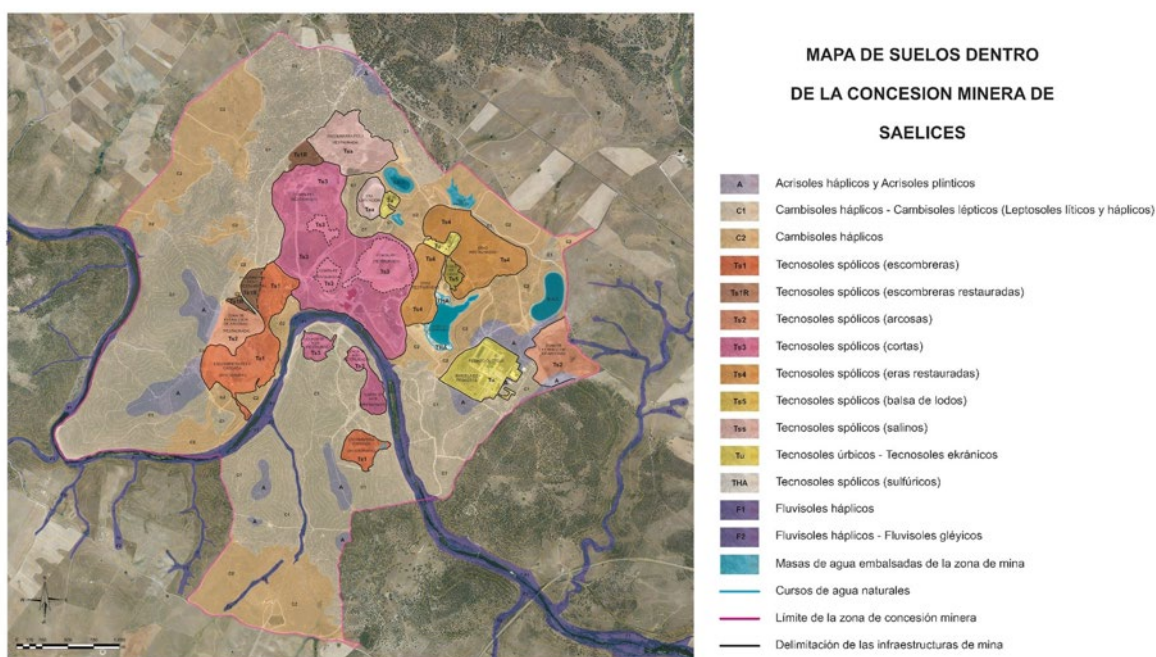
|    | Suelos naturales<br>(n=13)       | Suelos de mina<br>(n=46)         | NGR en diferentes usos ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) |        |       | Fondo edafogeoquímico |
|----|----------------------------------|----------------------------------|--|--------|-------|-----------------------|
|    |                                  |                                  | Industrial                                     | Urbano | Otros |                       |
| Al | 7 210-37 420<br>(25 100; 24 696) | 7 200-54 820<br>(31 140; 29 821) | —  | —      | —     | —                     |
| As | 3,00-64,0<br>(10,0; 18,3)        | 3,54-141<br>(19,5; 35,8)         | 50   | 50     | 50    | 45                    |
| Ca | 374-17 360<br>(820; 2 344)       | 40,70-81 200<br>(652; 2 792)     | —  | —      | —     | —                     |
| Cd | 0,08-0,24<br>(0,12; 0,15)        | 0,01-2,09<br>(0,20; 0,36)        | 20   | 4      | 2     | 0,25                  |
| Co | 2,50-27,0<br>(15,0; 13,4)        | 2,50-45,0<br>(15,0; 17,3)        | 150  | 50     | 40    | 40                    |
| Cr | 6,00-42,0<br>(19,0; 21,4)        | 2,50-44,0<br>(24,5; 21,7)        | 300  | 100    | 80    | 80                    |
| Cu | 2,50-40,0<br>(15,0; 16,4)        | 2,50-70,0<br>(21,0; 24,2)        | 200  | 100    | 50    | 45                    |
| Fe | 3 060-36 400<br>(20 780; 19 892) | 6 140-46 800<br>(23 100; 25)     | —  | —      | —     | —                     |
| K  | 1 360-6 760<br>(3 710; 3 983)    | 1 070-17 060<br>(4 380; 4 820)   | —  | —      | —     | —                     |
| Mg | 780-10 400<br>(3 200; 3 646)     | 1 220-11 400<br>(5 300; 5 703)   | —  | —      | —     | —                     |
| Mn | 44,0-1 980<br>(680; 698)         | 30,0-2 260<br>(449; 537)         | 2000   | 1500   | 850   | 850                   |
| Na | 115-605<br>(240; 252)            | 84,0-413<br>(215; 212)           | —  | —      | —     | —                     |
| Ni | 7,0-64,0<br>(32,0; 29,2)         | 6,0-97,0<br>(32,5; 36,6)         | 200  | 100    | 75    | 65                    |
| Pb | 12,5-35,0<br>(12,5; 18,9 *)      | 10,0-316<br>(29,0; 40,7 *)       | 500  | 100    | 100   | 55                    |
| Zn | 14,0-113<br>(60,0; 58,5)         | 18,0-223<br>(72,0; 83,0)         | 1000   | 500    | 300   | 100                   |

\*Diferencias significativas entre los dos grupos de suelos estudiados ( $p < 0,05$ ).



En los suelos de mina con contenidos de materia orgánica muy bajos y reacciones predominantemente ácidas, las elevadas concentraciones totales de elementos potencialmente tóxicos pueden generar un elevado riesgo para la salud humana y el ecosistema al favorecerse condiciones de mayor disponibilidad, siendo los elementos presentes en la fracción disponible del suelo (fracción soluble e intercambiable) los que afectan directamente a los organismos y procesos edafogeoquímicos (Adriano 2001;

Kabata-Pendias y Pendias 2001). Por otro lado, los suelos naturales indican una gran influencia antrópica, como consecuencia de la actividad minera cercana o la dispersión de partículas por el viento. Estos suelos también pueden verse influenciados por otro tipo de uso intensivo, como la ganadería. Esta influencia, así como las labores de mezclas y cubriciones realizadas en la fase de recuperación, podría explicar la similitud de las características químicas entre los dos grupos de suelos.



**Figure 2.** Cartografía de las diferentes unidades edafológicas identificadas en la mina Fé según la WRB (IUSS Working Group WRB 2015).

De acuerdo con los resultados obtenidos (observaciones de campo y datos analíticos), se pueden diferenciar cuatro grupos de suelos de referencia WRB (IUSS Working Group 2015), los cuales están cartografiados en la **Figura 2**. Los suelos naturales se generaron a partir de la alteración de materiales metamórficos, pelitas grises y negras (IGME 1990) bajo condiciones climáticas xerofíticas dando origen a un horizonte A, con saturación superior al 50%, de escasa profundidad y, en ocasiones, un delgado horizonte de alteración (B cámbico) en materiales metamórficos. En materiales sedimentarios, como las rañas o depósitos de terrazas pleistocénicas puede aparecer un

horizonte árgico de mayor o menor espesor. La evolución de la edafogénesis a partir de estos materiales metamórficos sigue la secuencia Leptosol lítico - Leptosol háplico - Cambisol léptico - Cambisol háplico, de modo que el horizonte más evolucionado encontrado es un horizonte B cámbico, con escaso espesor y bajo grado de evolución químico-mineralógico, en el que predominan las fases sólidas heredadas del material de partida.

Los suelos de mina están muy modificados por la actividad minera y la construcción de las infraestructuras de recuperación y contención de la radioactividad, caracterizándose por

un alto contenido de “artefactos” (> 20%), lo que permite clasificarlos como Tecnosoles espólicos. Dentro de este grupo se diferencian algunos suelos debido a sus propiedades y/o condiciones específicas. Así, en las zonas afectadas por drenaje ácido de mina se originan horizontes sulfúricos, dando lugar a Tecnosoles

espólicos sulfúricos (**Figura 3A**), mientras que en las zonas con elevadas concentraciones de eflorescencias salinas se originan Tecnosoles espólicos sálicos (**Figura 3B**). Los suelos de las áreas urbanizadas/construidas se clasificaron como Tecnosoles úrbicos y ekránicos.



**Figure 3.** Tecnosoles espólicos sulfúricos (A), Tecnosoles espólicos sálicos (B), Sales evaporíticas formadas sobre los Tecnosoles espólicos sálicos (C), de la mina Fé.

En el período seco, se forman sales evaporíticas con una elevada solubilidad sobre la superficie, en forma de costras con espesores que varían desde los pocos milímetros a los 50 cm (**Figura 3C**). Como consecuencia de la alta concentración de sulfatos en las aguas, así como otros elementos (Al, Mg y Fe), se puede formar distintos sulfatos y oxihidroxisulfatos. Mediante análisis por DRX se identificó *epsomita* ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) y diferentes sulfatos de Al y Fe, como la *halotricita* ( $\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ ) y la *rhomboclasa* ( $\text{H}_5\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), y

en menor medida sulfatos de Cu y Ni, como la *bonattita* ( $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) y la *morenosita* ( $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Estas fases sólidas (excepto la *morenosita*) fueron también identificadas en materiales ricos en sulfuros de diferentes minas de la Península Ibérica (Abreu et al. 2010; Sánchez-España et al. 2005; Valente y Gomes 2009; Valente et al. 2013). Otras fases sólidas pueden existir, aunque no detectables por DRX debido a su baja concentración o cristalinidad.

La composición química de las sales (**Tabla 3**) coincide con las fases sólidas identificadas. Debido a que estos sulfatos son altamente solubles, los episodios de precipitación llevan a la redisolución (principalmente cuando forman costras finas) de muchas de estas sales eflorescentes acumuladas durante el período seco y, consecuentemente, a la dispersión de

elementos potencialmente tóxicos a zonas adyacentes. De hecho, las concentraciones de algunos de estos elementos en el primer mes de lluvia son mayores. Se puede considerar entonces que estos sumideros de sulfato y elementos potencialmente tóxicos son temporales.

**Table 3.** Composición química de sales evaporíticas presentes en la mina Fé

|           | Muestra 1                 | Muestra 2 |
|-----------|---------------------------|-----------|
|           | <i>g kg<sup>-1</sup></i>  |           |
| <b>C</b>  | 2,50                      | 2,30      |
| <b>N</b>  | < 0,05                    | < 0,05    |
| <b>S</b>  | 127                       | 123       |
|           | <i>mg kg<sup>-1</sup></i> |           |
| <b>P</b>  | 9,79                      | 6,53      |
| <b>Al</b> | 13 060                    | 4 600     |
| <b>As</b> | 0,20                      | 0,42      |
| <b>Ca</b> | 358                       | 360       |
| <b>Cd</b> | 8,41                      | 3,91      |
| <b>Co</b> | 320                       | 303       |
| <b>Cr</b> | < 5,00                    | < 5,00    |
| <b>Cu</b> | 33,0                      | 17,0      |
| <b>Fe</b> | 844                       | 735       |
| <b>K</b>  | 175                       | 84,0      |
| <b>Mg</b> | 23 000                    | 74 800    |
| <b>Mn</b> | 8 820                     | 9 140     |
| <b>Na</b> | 835                       | 1 545     |
| <b>Ni</b> | 18,0                      | 18,0      |
| <b>Pb</b> | < 25,0                    | < 25,0    |
| <b>Zn</b> | 1 020                     | 690       |

### 3.2. Caracterización química de las aguas y modelización termodinámica

Las aguas muestreadas fueron hiperácidas (pH < 3,5), hiperoxidantes (Eh > 650 mV) e hiperconductoras “de tipo salmuera” (CE >10 dS m<sup>-1</sup>) (**Tabla 4**). Su composición química es variable a lo largo del año (datos no mostrados), debido a las variaciones hidrológicas estacionales, hecho relevante para el manejo y entendimiento del sistema y consecuentemente para su recuperación (Monterroso y Macías 1998b).

Las muestras de agua presentaron concentraciones elevadas de sulfato y de Al, Ca, Mg Fe y Mn, lo que explica su elevada conductividad eléctrica (**Tabla 4**). Esto se debe a la alteración de los sulfuros presentes en el área minera, cuya oxidación contribuye a la formación de lixiviados ácidos y consiguiente liberación de elementos químicos (Monterroso y Macías 1998a; Sánchez-España et al. 2005). Así, las aguas de drenaje ácido de las escombreras de la mina Fé representan un medio de dispersión de elementos potencialmente tóxicos y un foco de contaminación para los suelos adyacentes. Esto

conduce a la disminución del establecimiento de vegetación, incluso de la considerada tolerante, y de la biodiversidad específica, así como alteración de las actividades enzimáticas de los suelos asociadas al ciclo de los nutrientes (Abreu et al. 2010; Santos et al. 2016).

En general, la composición química de estas aguas está en el mismo rango que la de otros drenajes ácidos de áreas mineras ricas en sulfuros de la Península Ibérica (Abreu et al. 2010; Sánchez-España et al. 2005).

**Table 4.** Composición química de sales evaporíticas presentes en la mina Fé

|                               | Mínimo – Máximo | Media  |
|-------------------------------|-----------------|--------|
| pH                            | 2,73-2,97       | 2,80   |
| CE (dS m <sup>-1</sup> )      | 11,4-16,0       | 12,8   |
| Eh (mV)                       | 709-841         | 759    |
| <i>mg L<sup>-1</sup></i>      |                 |        |
| F <sup>-</sup>                | 0,15-0,34       | 0,23   |
| Cl <sup>-</sup>               | 33,9-152        | 82,7   |
| SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> | 22 929-33 908   | 30 145 |
| PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> | < LD            | < LD   |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 1,00-23,8       | 10,5   |
| NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>  | 0,03-1,92       | 0,50   |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | 0,03-1,85       | 0,75   |
| Al                            | 207-372         | 291    |
| Ca                            | 516-688         | 578    |
| Mg                            | 1 850-2 375     | 2 067  |
| Na                            | 46,8-290        | 118    |
| K                             | 5,82-7,31       | 6,27   |
| Co                            | 7,34-9,00       | 8,37   |
| Cr                            | 0,07-0,08       | 0,08   |
| Cu                            | 0,36-0,70       | 0,52   |
| Fe                            | 104-175         | 133    |
| Mn                            | 284-348         | 310    |
| Ni                            | 17,5-19,2       | 18,7   |
| Pb                            | 0,48-0,61       | 0,55   |
| Si                            | 25,9-30,8       | 29,1   |
| Zn                            | 2,68-25,4       | 19,9   |
| <i>µg L<sup>-1</sup></i>      |                 |        |
| As                            | 1,00-159        | 54,4   |
| Cd                            | 81,3-336        | 202    |
| Sb                            | 3,00-6,00       | 4,67   |
| Se                            | 2,75-48,0       | 18,1   |

CE: Conductividad eléctrica; LD: límite de detección del equipo.

Los resultados de la modelización termodinámica indican que la mayor parte de elementos metálicos están formando pares iónicos con el sulfato, siendo este anión el que

regula la química del agua (Tabla 5). Dado su elevada actividad como SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> libre (≈ 10<sup>-2</sup> M), este presenta una gran tendencia a unirse a los cationes metálicos presentes en el medio

formando fases sólidas estables. Por otro lado, la fuerte acidez de estas aguas origina la presencia de especies de elevada toxicidad

entre las que destacan el  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , con actividades que varían entre  $10^{-4}$  y  $10^{-6}$  M dependiendo de la especie (Tabla 5).

**Table 5.** Actividad de las especies dominantes, en molar, para las aguas de escorrentía y aguas subterráneas de contacto de los suelos de mina en la mina Fé ( $n = 11$ )

| Especies dominantes          | Media               | Desviación estándar |
|------------------------------|---------------------|---------------------|
| $\text{Al}(\text{SO}_4)_2^-$ | $3,13\text{E}^{-3}$ | $7,74\text{E}^{-4}$ |
| $\text{Al}^{+3}$             | $1,47\text{E}^{-4}$ | $6,71\text{E}^{-5}$ |
| $\text{AlSO}_4^+$            | $3,02\text{E}^{-3}$ | $1,20\text{E}^{-3}$ |
| $\text{Ca}^{+2}$             | $2,26\text{E}^{-3}$ | $4,76\text{E}^{-4}$ |
| $\text{Cd}^{+2}$             | $1,88\text{E}^{-7}$ | $6,41\text{E}^{-8}$ |
| $\text{Cu}^+$                | $2,51\text{E}^{-6}$ | $1,03\text{E}^{-6}$ |
| $\text{Fe}^{+2}$             | $3,95\text{E}^{-4}$ | $1,23\text{E}^{-4}$ |
| $\text{H}^+$                 | $1,71\text{E}^{-3}$ | $3,20\text{E}^{-4}$ |
| $\text{H}_3\text{AsO}_3$     | $7,79\text{E}^{-7}$ | $8,40\text{E}^{-7}$ |
| $\text{K}^+$                 | $1,12\text{E}^{-4}$ | $2,52\text{E}^{-5}$ |
| $\text{Mg}^{+2}$             | $1,57\text{E}^{-2}$ | $2,42\text{E}^{-3}$ |
| $\text{Mn}^{+2}$             | $8,65\text{E}^{-4}$ | $1,98\text{E}^{-4}$ |
| $\text{Na}^+$                | $3,81\text{E}^{-3}$ | $2,79\text{E}^{-3}$ |
| $\text{Ni}^{+2}$             | $4,93\text{E}^{-5}$ | $5,55\text{E}^{-6}$ |
| $\text{Pb}^{+2}$             | $1,75\text{E}^{-7}$ | $3,10\text{E}^{-8}$ |
| $\text{SO}_4^{-2}$           | $1,76\text{E}^{-2}$ | $5,48\text{E}^{-3}$ |
| $\text{Zn}^{+2}$             | $3,76\text{E}^{-5}$ | $9,61\text{E}^{-6}$ |

A partir del análisis químico de las aguas (Tabla 4) y su modelización termodinámica (Tabla 5), se elaboraron diferentes diagramas de estabilidad para este sistema. Estos diagramas muestran la evolución del sistema, en cuanto a su reacción, tendencias de neoformación y alteración mineralógica (Figura 4).

La primera aproximación se estableció con el sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  (Figura 4A), en el que se establecen las relaciones termodinámicas entre los distintos aluminosilicatos generalmente neoformados en los sistemas edáficos y de alteración superficial. Este diagrama de equilibrio pone de manifiesto el importante problema que presentan las escombreras, pues todas las muestras de aguas se encuentran en condiciones de disolución para las fases sólidas consideradas, lo que indica su completa alteración y/o imposibilidad de neoformación mineral.

Por otro lado, hay que considerar la importancia de los sulfatos en el sistema, junto con los silicatos, óxidos y oxihidróxidos de aluminio, evaluando para ello el diagrama de estabilidad del sistema  $\text{SO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  (Figura 4B). Este diagrama mostró claramente que en la mina Fé el control termodinámico de la concentración de Al, sulfatos y sílice no es ejercido por los hidróxidos de Al, como la *gibbsita*  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , que suele ser lo usual en sistemas no degradados, sino por oxihidroxisulfatos de Al, como la *jurbanita*  $\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y la *alunita*  $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ , siendo esta última la fase sólida más estable. De hecho, estos oxihidroxisulfatos son fases sólidas estable cuya formación es favorecida termodinámicamente en las aguas acidas de mina y en suelos ácidos ricos en sulfatos donde el  $\text{pH} < 4$  (Nordstrom 1982). Sin embargo, la *jurbanita* es pocas veces identificada en ambiente natural (Jones et al. 2011; Sánchez-España 2008; Sánchez-España et al 2005). La *alunita* es identificada en varias áreas mineras de sulfuros de la Península

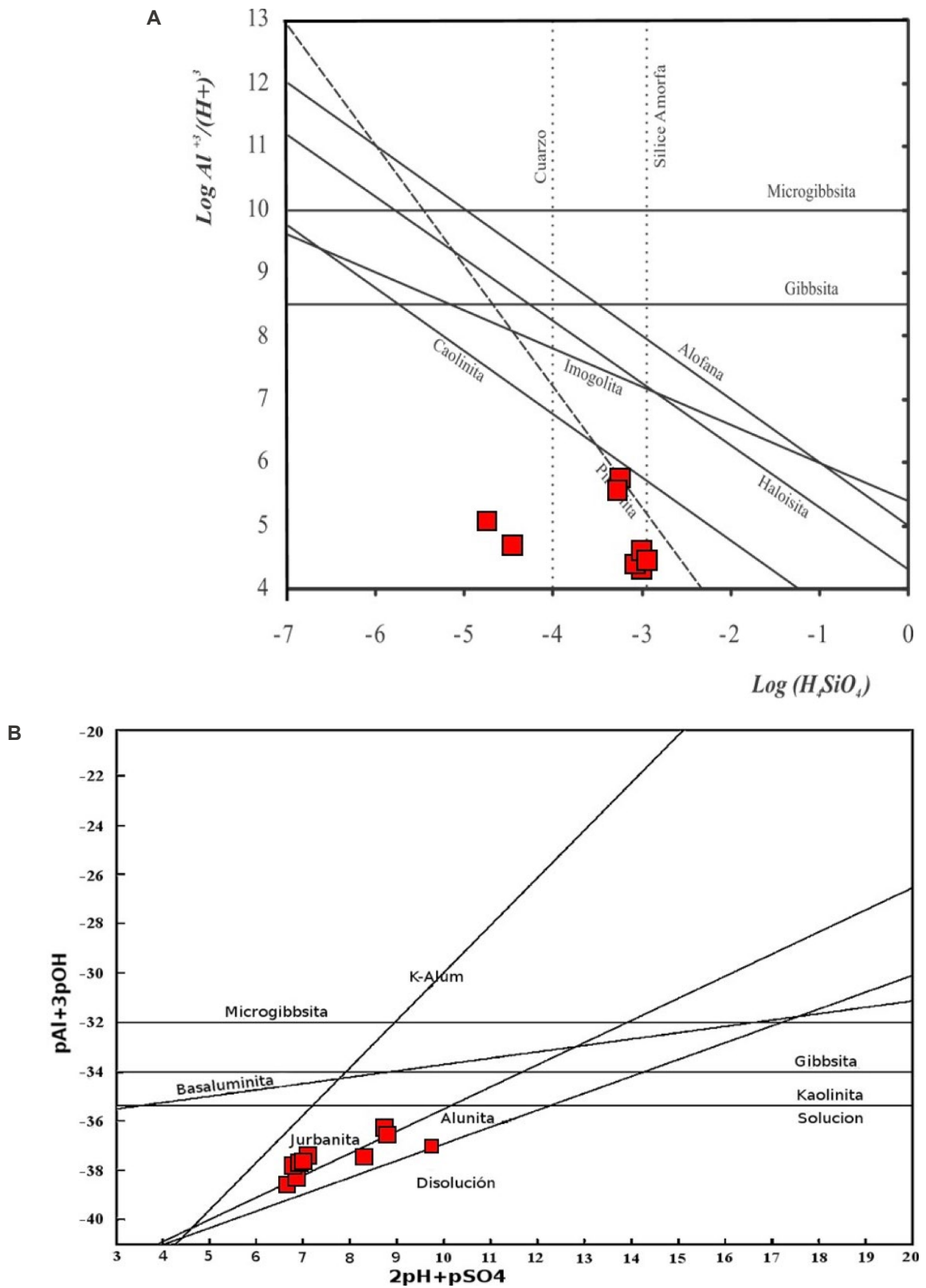


Figure 4. Diagrama de estabilidad del sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  (A) y para el sistema  $\text{SO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  (B) para las aguas.

Ibérica (Abreu et al. 2010; Sánchez-España 2008; Sánchez-España et al. 2008).

Para el Fe, el diagrama Eh-pH mostró que el sistema se encuentra en el campo de estabilidad de la *jarosita* ( $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ ) o en equilibrio con la *schwermanita* ( $Fe_{16}O_{16}(SO_4)_2(OH)_{12} \cdot 10H_2O$ ) (Figura 5). Estos datos coinciden con las fases sólidas identificadas en varias áreas mineras con características similares (Abreu et al. 2010;

Sánchez-España 2008; Sánchez-España et al. 2005, 2008; Valente y Gomes 2009; Valente et al. 2013). Por lo tanto, la principal fase sólida estable del Al es la *alunita*, que junto con la *jarosita* serían las fases hacia las que tiende el sistema termodinámicamente, con disolución de todas las demás fases sólidas (Figuras 4B y 5). Cuando el pH sube estas especies de sulfatos serían sustituidas por los hidrosulfatos *jurbanita* y *schwermanita*, respectivamente.

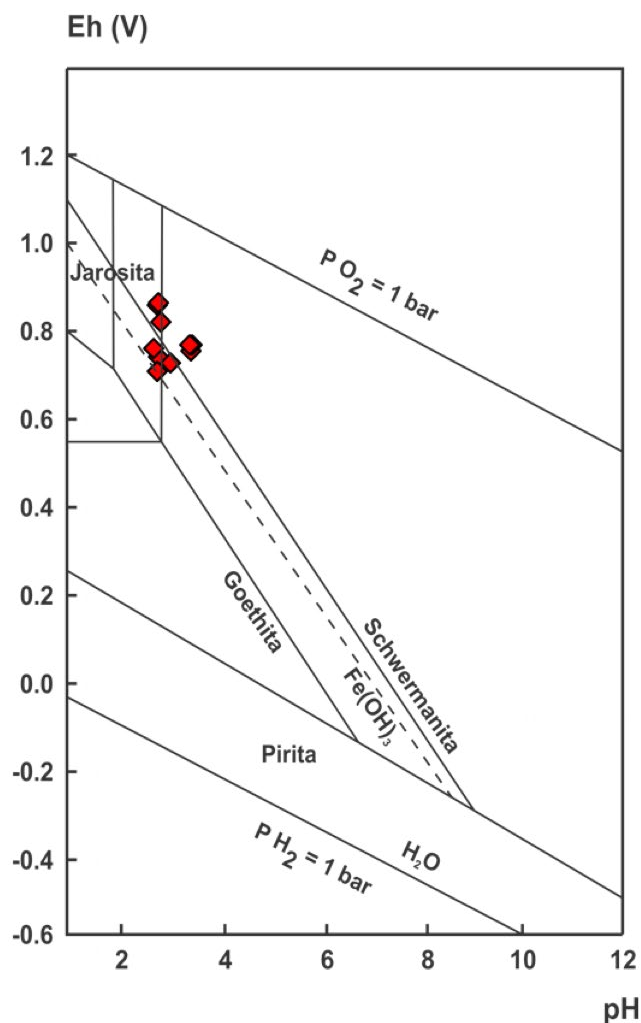


Figure 5. Diagrama Eh-pH para las formas de Fe en las aguas.

### 3.3. Consideraciones para la recuperación ambiental de los suelos

Para la recuperación de los suelos de la mina Fé se evaluaron las condiciones limitantes

para el desarrollo de la vegetación y el uso del suelo, siguiendo el procedimiento de la *Soil Fertility Capability Classification System* (Buol et al. 1975, modificado por Calvo de Anta et al. 1992), y teniendo en cuenta los elementos

potencialmente tóxicos que pueden generar riesgo (Macías y Calvo de Anta 2008).

Para las diferentes unidades establecidas en la cartografía de suelos (Figura 3) se identificaron los limitantes más importantes para el desarrollo vegetativo (Tabla 6). Así con independencia del tipo de suelo (suelos naturales y de mina), existen limitaciones comunes e importantes para el desarrollo vegetativo, como son la prolongada sequía y los bajos contenidos en C, N, P disponible (Tabla 1) y, en la mayor parte de los casos, posiblemente la baja disponibilidad de K (evaluado por la concentración de K en las posiciones de cambio). Es decir, son suelos claramente distróficos con un importante déficit de agua en el período de desarrollo vegetativo.

Sin embargo, para los suelos de mina hay, además, otros factores específicos como la fuerte pedregosidad y muy baja capacidad de cambio asociada a los materiales aportados procedente de las rañas o terrazas cuaternarias que se trasmite a todas las zonas en las que estos materiales han sido aportados por las actividades para el cierre de la explotación. También se destaca, por su importancia, los problemas ligados a los materiales portadores de sulfuros, el incremento de la salinidad (evaluado por la conductividad eléctrica), acidez (evaluado por los bajos pH de los suelos) y toxicidad (evaluado por las concentraciones significativas de elementos potencialmente tóxicos) ligadas a las zonas del yacimiento o de los tratamientos a que han sido sometidos los materiales explotados.

**Table 6.** Clases de fertilidad de las unidades de suelos cartografiadas para la mina de Fé

| Grupo de suelos  | Unidad edáfica                                | Clase Fertilidad | Otros Limitantes  |
|------------------|---|------------------|---|
| Suelos naturales | Leptosoles líticos y háplicos                 | LRdhPk1CN        | Bajo espesor efectivo; Erosión                              |
|                  | Cambisoles lépticos y háplicos                | Ld(a,h)Pk2CN     | Erosión   |
|                  | Acrisoles plínticos y Leptosoles esqueletales | L*daPk1k2Mg1CN   | Bajo espesor efectivo; Elevada pedregosidad                 |
|                  | Fluvisoles háplicos y gleicos                 |                  | Erosión; Inundación; Hidromorfía                            |
| Suelos de mina   | Tecnosoles espólicos                          | L+d(a,h)Pk1k2C,N | Acidificación; Toxicidad por Mn, As, Pb, Zn y Al; Salinidad |

L: textura franca; LR: Textura franca con contacto lítico; +: Pedregosidad del 15-30%; \*: Pedregosidad > 30%; a: Acidez. pH < 5,0 con presencia creciente de Al y H<sup>+</sup> cambiante; d: Carácter xérico, más de 3 meses de sequía; h: Acidez moderada: 5,0-6,0; k1: Déficit absoluto de K cambiante y biodisponible, < 0,2 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>; k2: Limitación de la biodisponibilidad del K por exceso de otros cationes cambiante (K<sub>cambiante</sub> < 2% Suma de cationes no ácidos cambiante); Mg: Bajo contenido en Mg (< 0,4 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> o relación Ca/Mg > 50); P: Baja biodisponibilidad de P (< 5 mg P<sub>Olsen</sub> kg<sup>-1</sup>); N: Déficit de N disponible (< 0,3%) y C/N > 20; C: Déficit de C para la estabilidad de la estructura y la actividad biótica (< 3%). ( ): Valor variable en la unidad cartográfica o taxonómica.

En base a este diagnóstico se estableció el orden de prioridades de actuación para la recuperación de la mina Fé, teniendo en cuenta los riesgos para la calidad del agua, las posibilidades de vegetación utilizable y la recuperación paisajística. Fueron establecidos tres niveles de actuación (nula, media y prioritaria) en el entorno de la mina Fé (Figura 6).

Las zonas de actuación nula, correspondientes a los suelos naturales, no presentan un riesgo para la salud humana y el medioambiente, si bien tienen limitaciones para el desarrollo de vegetación. Las zonas de actuación media tienen un mayor riesgo para la conservación del suelo y la calidad de las aguas, pero no generan problemas para la salud humana o para a la



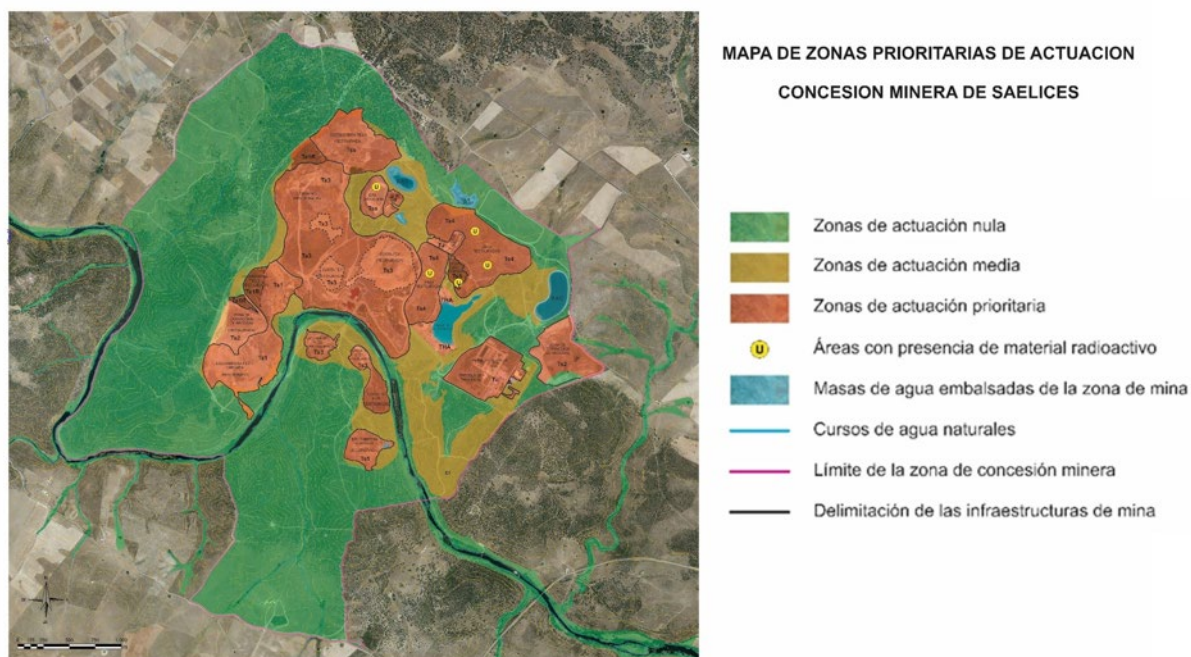


Figure 6. Cartografía de las zonas de prioridad de actuación para la recuperación de los suelos de la mina Fé.

conservación de los ecosistemas propios de la zona (dehesa). Este nivel corresponde a zonas de extracción de materiales de préstamo y zonas de accesos, los cuales presentan una contaminación más difusa ocasionada por el transporte de materiales dentro de la mina. Por último, se establecieron las zonas de actuación prioritaria, correspondientes a las áreas de mayor mineralización. Aquí los materiales tienen un contenido relativamente alto de sulfuros, presentando un nivel de riesgo elevado derivado principalmente por la presencia de elementos potencialmente tóxicos (Al, As, Mn, Cd) y por la generación de aguas ácidas debido a las condiciones físico-químicas del sistema (pH y Eh). Estas últimas zonas son las que necesitan una recuperación más rápida, pues la tendencia evolutiva actual conduce a elevados riesgos, con una afección directa sobre aguas y suelos adyacentes.

Como medidas iniciales para la recuperación de los suelos y aguas de la mina Fé sería imprescindible las siguientes actuaciones:

i) Reducir la entrada de aguas de precipitación a los suelos del área minera, limitando los procesos

oxidativos de los sulfuros y la generación de drenaje ácido de mina. Para ello sería necesario la desviación de aguas de escorrentía y su rápida eliminación, incrementando la interceptación y la evapotranspiración mediante el crecimiento vegetativo de especies tolerantes a las condiciones ambientales de la zona (especies del género *Cistus*, *Lavandula*, *Erica*); y el aumento de la capacidad de retención de agua y mejora de la estructura, en los suelos adyacentes, a través del incremento del contenido en materia orgánica.

ii) Mejorar la calidad de las aguas superficiales y freáticas. Esto puede lograrse, parcialmente, a largo plazo a través de la retirada o disminución de las sales evaporíticas de hidrólisis hiperácida que se han acumulado en el sistema minero y con nuevas actuaciones de recuperación más adecuadas. Por supuesto, es imprescindible mejorar la calidad de las aguas freáticas que surgen del hueco minero y de toda el agua de contacto con las escombreras.

iii) Reducir los riesgos de erosión, favoreciendo los procesos de edafogénesis y biogeoquímicos del suelo. Este objetivo se alcanza con el

incremento del contenido de materia orgánica, conjuntamente con la implementación de una cobertura vegetal, lo cual producirá la mejora de la estructura del suelo y favorecerá los mecanismos para la retención de agua y la actividad biológica.

Por tanto, para la recuperación de los suelos de la mina Fé se requiere intervenir a través de un conjunto de reacciones químicas y procesos que: i) reduzcan la velocidad de oxidación de los sulfuros, llevando materia orgánica lábil a la zona en la que se encuentran los sulfuros y consumiendo así el oxígeno en los niveles superficiales del suelo, ii) neutralicen la acidez existente y la acidez potencial que no pueda ser evitada o ralentizada por procesos reductores, iii) eliminen el exceso de sulfatos, asociando la remoción de las sales evaporíticas con la adsorción aniónica de los sulfatos, lo que también mitigaría los riesgos existentes de As, Pb y Zn y reduciría la pérdida de cationes neutralizantes de la acidez; iv) incrementen la fertilidad (especialmente de N, P y K) y de la actividad biótica para que se produzca más biomasa y necromasa in situ, más formas lábiles y recalcitrantes de C y se mantenga estable la estructura del suelo, lo cual reducirá el riesgo erosivo.

La recuperación de los suelos conducirá a la recuperación de las aguas, si bien es necesario realizar también actuaciones específicas en las grandes masas de agua existentes, especialmente en aquellas más ácidas y de elevada conductividad eléctrica, promoviendo así un sistema de recuperación integrado. La implementación de un sistema de recuperación integrado en el área minera de Fé conllevará a beneficios económicos tangibles e intangibles. De modo general, se pueden identificar como beneficios intangibles el aumento del secuestro de C y de la biodiversidad, el control de la erosión y la mejora paisajística. Como beneficios tangibles se destaca la mejora de las características físicas, químicas y biológicas de los suelos de mina, así como la disminución de la contaminación en aguas y suelos adyacentes, lo que reducirá considerablemente el elevado coste del tratamiento de las aguas.

## 4. Conclusiones

Los suelos de la mina están desarrollados sobre diferentes mezclas de material de partida y residuos de mina ricos en sulfuros. Estas mezclas de materiales disminuyen el efecto negativo de los materiales de escombrera, ya que las concentraciones totales de los elementos potencialmente tóxicos son similares a los niveles encontrados en suelos naturales. Sin embargo, estos suelos presentan un elevado riesgo, pues generan aguas de drenaje ácido ricas en elementos potencialmente tóxicos y sulfatos. En las épocas cálidas, la evaporación de este drenaje ácido provoca la precipitación de sales evaporíticas que son sumideros temporales de sulfato y metales. Sin embargo, las fases sólidas formadas, esencialmente sulfatos de Mg y Al, tienen baja solubilidad redisolviéndose con hidrólisis ácida en la época de lluvia y liberando nuevamente los elementos tóxicos al medio.

Por otro lado, los suelos naturales adyacentes a la mina de Fé son pobres en nutrientes y materia orgánica, lo que, junto con las condiciones climáticas de la zona, conlleva un escaso crecimiento vegetativo. Estos suelos tienen una fuerte tendencia erosiva, con predominio de los procesos de rexiestasia sobre los de biostasia, que sólo se mantienen de forma muy incipiente en las áreas que conservan una cobertura vegetal permanente.

Teniendo en cuenta las condiciones limitantes de los suelos y el correspondiente riego, es imprescindible actuar sobre estos suelos minimizando la oxidación de los sulfuros y mejorando la fertilidad. El principal objetivo es que se pueda establecer una cobertura vegetal y se estimulen los procesos de edafogénesis y biogeoquímicos asociados, como por ejemplo el ciclo de nutrientes.

## 5. Agradecimientos

Los autores agradecen a ENUSA por la cooperación técnica y la provisión del área de estudio y muestras de campo; a Carmen Pérez y David Romero por el apoyo técnico; y a la Xunta de Galicia por el apoyo financiero del Grupo AMBIOSOL (GRC2014/003).

## REFERENCIAS

- Abreu MM, Batista MJ, Magalhães MCF, Matos JX. 2010. Acid mine drainage in the Portuguese Iberian Pyrite Belt. In: Brock CR, editor. *Mine Drainage and Related Problems*. New York: Nova Science Publishers. p. 71-118.
- Abreu MM, Godinho B, Magalhães MCF. 2014b. Risk assessment of *Arbutus unedo* L. fruits from plants growing on contaminated soils in the Panasqueira mine area, Portugal. *J Soil Sediment* 14:744-757.
- Abreu MM, Lopes J, Santos ES, Magalhães MCF. 2014a. Ecotoxicity evaluation of an amended soil contaminated with uranium and radium using sensitive plants. *J Geochem Explor.* 142:112-121.
- Abreu MM, Matias MJ, Magalhães MCF, Basto MJ. 2007. Potencialidades do *Pinus pinaster* e *Cytisus multiflorus* na fitoestabilização de escombros na mina de ouro de Santo António (Penedono). *Rev Cienc Agrar.* 30:335-349.
- Adriano DC. 2001. Trace elements in terrestrial environments: Biogeochemistry, bioavailability and risk of metals. New York: Springer-Verlag.
- Arribas A. 1985. Origen, transporte y deposición del uranio en los yacimientos en pizarras de la provincia de Salamanca. *Estud Geol.* 41:301-321.
- Ávila PF, Ferreira da Silva E, Candeias C. 2017. Health risk assessment through consumption of vegetables rich in heavy metals: the case study of the surrounding villages from Panasqueira mine, Central Portugal. *Environ Geochem Health* 39:565-589.
- Bech J, Abreu MM, Chon HT, Roca N. 2014. Remediation of potentially toxic elements in contaminated soils. In: Bini C, Bech J, editors. *PHEs, environment and human health: Potentially harmful elements in the environment and the impact on human health*. Netherlands: Springer. p. 253-308.
- Both RA, Arribas A, de Saint-Andre B. 1994. The origin of breccia-hosted uranium deposits in carbonaceous metasediments of the Iberian Peninsula; U-Pb geochronology and stable isotope studies of the Fe Deposit, Salamanca Province, Spain. *Econ Geol Bull Soc Econ Geol.* 89:584-601.
- Buol SW, Sánchez PA, Cate RB, Granger MA. 1975. Soil fertility capability classification. In: Bornemisza E, Alvarado A, editors. *Soil management in tropical America*. Raleigh NC, USA: North Carolina State University. p. 126-141.
- Calvo de Anta R, Macías F, Riveiro A. 1992. Aptitud agronómica de los suelos de la provincia de La Coruña (cultivos, pinos, robles, eucaliptos y castaños). La Coruña: Ed. Diputación Provincial de La Coruña.
- DOGA. 2009. Decreto 60/2009, do 26 de Fevereiro, sobre solos potencialmente contaminados e procedemento para a declaración de solos contaminados. DOGA 57:5920-5936.
- FAO, ITPS. 2015. Status of the World's Soil Resources (SWSR) – Main Report. Rome, Italy: Food and Agriculture Organization of the United Nations and Intergovernmental Technical Panel on Soils.
- Ferreira da Silva E, Ávila PF, Salgueiro AR, Candeias C, García-Pereira H. 2013. Quantitative-spatial assessment of soil contamination in S. Francisco de Assis due to mining activity of the Panasqueira mine (Portugal). *Environ Sci Pollut Res Int.* 20:7534-7549.
- IGME (Instituto Geológico y Minero de España). 1990. Mapa Geológico de España 1:50.000. Ciudad Rodrigo, Madrid: Ideal Ed.
- IUSS Working Group WRB. 2015. World Reference Base for Soil Resources 2014, update 2015. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. *World Soil Resources Reports No. 106*. Rome: FAO.
- Jones AM, Richard NJ, Collins T, Waite D. 2011. Mineral species control of aluminum solubility in sulfate-rich acidic waters. *Geochim Cosmochim Acta* 75:965-977.
- Kabata-Pendias A, Pendias H. 2001. Trace elements in soils and plants. Boca Raton: CRC Press, Inc.
- Macías F, Calvo de Anta R. 2008. Niveles genéricos de referencia de metales pesados y otros elementos traza en suelos de Galicia. Santiago de Compostela: Xunta de Galicia.
- Monterroso C, Macías F. 1998a. Drainage waters affected by pyrite oxidation in a coal mine in Galicia (NW Spain): Composition and mineral stability. *Sci Total Environ.* 216:121-132.

- Monterroso C, Macías F. 1998b. Aguas de drenaje de mina afectadas por la oxidación de sulfuros. Variaciones estacionales de su composición. Bol Soc Esp Cienc Suelo 5:71-82.
- Monterroso C, Macías F, Gil Bueno A, Val Caballero C. 1998. Evaluation of the land reclamation project at the As Pontes Mine (NW Spain) in relation to the suitability of the soil for plant growth. Land Degrad Dev. 9:441-451.
- Murphy J, Riley JP. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. Anal Chim Acta 27:31-36.
- Neves MO, Figueiredo VR, Abreu MM. 2012. Transfer of U, Al and Mn in the water–soil–plant (*Solanum tuberosum* L.) system near a former uranium mining area (Cunha Baixa, Portugal) and implications to human health. Sci Total Environ. 416:156-163.
- Nordstrom DK. 1982. The effect of sulfate on aluminum concentrations in natural waters: some stability relations in the system  $Al_2O_3$ – $SO_3$ – $H_2O$  at 298 K. Geochim Cosmochim Acta 46:681-692.
- Olsen SR, Cole CV, Watanabe FS, Dean LA. 1954. Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate. Circular, Vol 939. Washington, DC: US Department of Agriculture. p. 19.
- Parkhurst DL, Appelo CAJ. 2013. Description of input and examples for PHREEQC version 3-A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey Techniques and Methods, Book 6, Chap. A43.
- Peech M, Alexander LT, Dean LA, Reed JF. 1947. Methods of soil analysis for soil fertility investigations. USDA 575. Washington, DC: US Gov. Print. Office.
- Sánchez-España J. 2008. Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt: An overview with special emphasis on generation mechanisms, aqueous composition and associated mineral phases. Macla 10:34-43.
- Sánchez-España J, Pamo EL, Santofimia E, Aduvire O, Reyes JA, Baretino D. 2005. Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva, SW Spain): Geochemistry, mineralogy and environmental implications. Appl Geochem. 20:1320-1356.
- Sánchez-España J, Toril GE, Pamo EL, Amils R, Ercilla MD, Pastor ES, San Martín-Úriz P. 2008. Biogeochemistry of hyperacid and ultraconcentrated pyrite leachate in San Telmo mine (Iberian Pyrite Belt, Spain). Water Air Soil Pollut. 194:243-257.
- Santos ES, Abreu MM, Macías F, de Varennes A. 2016. Chemical quality of leachates and enzymatic activities in Technosols with gossan and sulfide wastes from the São Domingos mine. J Soil Sediment 16:1366-1382.
- Santos ES, Abreu MM, Macías F, Magalhães MCF. 2017. Potential environmental impact of Technosols composed of gossan and sulfide-rich wastes from São Domingos mine: assay of simulated leaching. J Soil Sediment 17:1369-1383.
- StatSoft, Inc. 2007. STATISTICA (data analysis software system), version 8.0. www.statsoft.com.
- Valente TM, Gomes CL. 2009. Occurrence, properties and pollution potential of environmental minerals in acid mine drainage. Sci Total Environ 407(3):1135-1152.
- Valente T, Grande JA, de la Torre ML, Santisteban M, Cerón JC. 2013. Mineralogy and environmental relevance of AMD-precipitates from the Tharsis mines, Iberian Pyrite Belt (SW, Spain). Applied Geochem. 39:11-25.
- Wong MH. 2003. Ecological restoration of mine degraded soils with emphasis on metal contaminated soils. Chemosphere 50:775-780.