

LIMITANTES QUÍMICOS PARA LA REVEGETACIÓN DE UNA ESCOMBRERA DE MINA ABANDONADA EN GALICIA

E. ALVAREZ, M.L. FERNANDEZ MARCOS, M.J. FERNÁNDEZ SANJURJO, C. VAAMONDE

Dpto. de Edafología y Química Agrícola, Escuela Politécnica Superior de Lugo, Campus Universitario, 27002 Lugo

Abstract. This study was carried out in the dump of an abandoned sulfide mine in Galicia (NW Spain), which contains chalcopyrite among other minerals. It aims to get information on the main chemical limiting factors to plant growth, paying particular attention to heavy metal contents and speciation. The dump samples were acid (pH in water ranging between 3.1 and 5.0), contained less than 0.5% organic carbon, less than 0.001% nitrogen, had an effective cation exchange capacity ranging between 0.75 and 4.97 cmol(+) kg⁻¹, deficit of Ca, Mg and K, and more than 20% exchangeable aluminium in 85% of the samples. Iron, both total and available, is the most abundant heavy metal. The sequence of total and available heavy metal contents is: Fe > Cu > Mn > Zn > Cr. Copper is the dominant heavy metal in the exchangeable and soluble fractions, followed by Zn, Mn and Fe. Ni, Cr, Cd, Co and Pb were not detected.

Key words: mine dump, mine soil, chemical limiting factors, heavy metals.

Resumen. El presente trabajo se centra en la escombrera de una mina abandonada de Galicia, que presenta, en el material estéril, entre otros minerales, calcopirita. Se pretende hacer un estudio de los principales limitantes químicos que presenta para el establecimiento vegetal, con especial atención a las distintas fracciones de metales pesados. Las muestras de la escombrera se caracterizan por su pH ácido (entre 3,1 y 5,0 en agua), contenidos de carbono inferiores a 0,5%, N inferior a 0,001%, CICE entre 0,75-4,97 cmol(+) kg⁻¹, déficit de Ca, Mg y K, y porcentaje de saturación del complejo de cambio en Al superior al 20% en el 85% de las muestras. El Fe es el metal pesado más abundante, tanto en contenidos totales como en la fracción biodisponible, obteniéndose la secuencia: Fe > Cu > Mn > Zn > Cr. En el complejo de cambio y en los extractos acuosos, el Cu es el metal pesado más abundante, seguido de Zn, Mn y Fe. No se detectaron Ni, Cr, Cd, Co y Pb.

Palabras clave: escombrera, limitantes químicos, metales pesados, suelo de mina

INTRODUCCIÓN

En Galicia existe un gran número de espacios afectados por actividades extractivas de canteras y minas, que originan diversos impactos negativos sobre el medio natural. El

abandono de muchas explotaciones hace que los impactos se perpetúen en el tiempo.

Las operaciones mineras provocan una ruptura de los ciclos nutritivos naturales. En ausencia de fuertes limitaciones de tipo físico o generación de altos niveles de acidez por

oxidación de la pirita, el bajo nivel nutritivo de los suelos de mina constituye el principal inconveniente para la revegetación (Hons y Hossner, 1980). Las limitaciones nutritivas encontradas en algunas explotaciones mineras de Galicia se relacionan con la deficiencia de P y N, la escasez de reservas minerales y los altos contenidos de Al en el complejo de cambio (Quintás y Macías, 1992). Algunas alteraciones mineras pueden poner a disposición mayores cantidades de elementos traza que los existentes en suelos naturales (Leita *et al.*, 1989).

En los últimos años, numerosos estudios se han centrado en el efecto de la minería superficial en la movilización de metales pesados, poniendo de manifiesto un elevado índice de toxicidad metálica en estériles y suelos de mina afectados por la oxidación de materiales piríticos (Evangelou y Karathanasis, 1984; Taylor y Shuman, 1988; Pietz *et al.*, 1989; Pérez y Calvo, 1992; Taylor *et al.*, 1992, 1993; Monterroso *et al.*, 1999). El destino de los metales movilizados a través de la oxidación de sulfuros y alteración de los materiales originales depende de las características físico-químicas de cada metal y de las especies iónicas formadas en la disolución del suelo, así como de las interacciones con la fase sólida, de forma que los metales pueden ser lixiviados, absorbidos por la vegetación o retenidos por el suelo.

El presente trabajo se lleva a cabo en la escombrera de una mina abandonada situada en Noya (A Coruña) y tiene como objetivo el estudio de los principales limitantes químicos que presenta para el establecimiento vegetal, con especial atención al estudio de las diferentes fracciones de metales pesados en la fase sólida del material de escombrera y los contenidos totales en fase líquida.

MATERIAL Y MÉTODOS

La mina de San Finx se sitúa en el municipio de Noya (A Coruña). El yacimiento que

fue objeto de explotación está formado por una serie de filones de cuarzo con mineralización, entre otros, de calcopirita (CuFeS_2). Dichos filones encajan en esquistos, migmatitas y granitos anatóxicos. La actividad extractiva cesó en 1989, dejando una serie de edificaciones abandonadas, unas galerías subterráneas (en algunos casos hundidas) y unos 25.000 m² de material de escombrera sin restaurar.

En el material de escombrera se tomaron muestras en cuatro zonas homogéneas en cuanto a topografía (Sur, Occidente, Centro y Norte). Dentro de cada zona se recogieron entre 5 y 10 muestras superficiales (0-20 cm). En las muestras, secas al aire y tamizadas por un tamiz de 2 mm de diámetro, se determinaron: pH en agua y en KCl 0,1 M (relación 1:2,5); C y N totales por oxidación por vía seca mediante analizador LECO 2000; textura por el método internacional de la pipeta Robinson (Gutián y Carballas, 1976), cationes de cambio y capacidad de intercambio catiónico efectiva en el extracto de NH_4Cl 1M (Peech *et al.*, 1947); P disponible (Olsen y Sommers, 1982); pH NaF; metales pesados totales mediante digestión ácida en horno microondas; metales pesados biodisponibles, mediante extracción con el reactivo Mehlich 3 (Mehlich, 1984); metales pesados cambiables, mediante extracción con NH_4Cl 1 M; metales pesados mediante un extracto acuoso con relación suelo:disolución de 1:10. En todos los casos, Fe, Mn, Zn, Cu, Cr, Ni, Pb y Cd se determinaron por Espectrofotometría de Absorción Atómica de llama.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Características generales

En la Tabla 1 se muestran las características generales del material de escombrera. El pH en agua oscila entre 3,0 y 5,0, siendo el intervalo más frecuente entre 4,0 y 4,7, en el 83% de las muestras. El pH en KCl 0,1M oscila entre 3,0 y 4,4. Los valores de pH más

TABLA 1.- Intervalo de variación y valor medio de diversos parámetros generales del material de escombrera.

	Mínimo	Máximo	Media
pH (H ₂ O)	3,0	5,0	4,26
pH (KCl)	3,0	4,4	3,8
% C	0,21	4,51	0,78
% N	0,001	0,20	0,03
Cationes cambiabiles (cmol(+) kg ⁻¹)			
Ca	0,05	1,48	0,32
Mg	0,02	1,90	0,21
Na	0,11	0,51	0,15
K	0,02	0,14	0,06
Al	0	3,72	1,23
% Al cambiabie	0	78	45,7
CICe (cmol(+) kg ⁻¹)	0,74	4,96	1,98
P disponible (mg kg ⁻¹)	5,0	30,0	14,2

bajos aparecen, en general, en las muestras con mayor contenido de SO₄²⁻ (medido en el extracto acuoso 1:10, datos no mostrados), observándose una correlación significativa entre ambos parámetros ($r=0,76$, $p<0,01$); por tanto los valores de pH más ácidos pueden relacionarse con la liberación de protones que se produce por la oxidación de los minerales sulfurados, presentes en el material de escombrera.

Los contenidos de carbono oscilan entre 0,2 y 4,5%, siendo los más frecuentes inferiores a 0,5%; este valor es similar al encontrado en otras escombreras de mina de Galicia (Leirós *et al.*, 1989; Monterroso *et al.*, 1994; Quintás, 1997;) y muy inferior al obtenido en los suelos naturales de esta región (4,2-12,1) (Calvo *et al.*, 1992). El contenido de nitrógeno es muy bajo (entre 0,001 y 0,2%), obteniéndose con frecuencia valores de 0,001%; este elemento es con frecuencia el principal macronutriente que limita el establecimiento vegetal en suelos de mina, ya sea por el bajo contenido en los estériles o por la falta de microorganismos que lo transformen a formas disponibles para la planta (Bower *et al.*, 1974; Hons y Hossner, 1980).

En relación con los cationes de cambio, el Ca es el catión básico más abundante, seguido de Mg, Na y K. Esta secuencia es similar a la obtenida en suelos naturales de Galicia (Calvo *et al.*, 1992), en la escombrera de la mina Puentes (Monterroso *et al.*, 1994) y en otras escombreras de mina de Galicia (Quintás, 1997). Aunque el Ca es el predominante, su contenido es muy bajo (entre 0,5 y 1,48 cmol(+) kg⁻¹). Así, si tomamos como deficiencia de Ca el *modificador Ca₁* propuesto por Calvo de Anta *et al.* (1992) (1,5 cmol(+) kg⁻¹), todas las muestras de la escombrera se sitúan por debajo de este valor (Fig. 1).

El Mg cambiabie varía entre 0,02 y 1,9 cmol(+) kg⁻¹. Considerando como deficiencia para Mg el valor de 0,4 cmol(+) kg⁻¹ (*modificador Mg₁*, Calvo de Anta *et al.*, 1992), solo hay cuatro muestras en la escombrera que no presentan deficiencia en este elemento (Fig. 1). Para Coppin y Bradshaw (1982) el límite de Mg referido a suelos de mina es más permisivo, situándolo en 0,16 cmol(+) kg⁻¹, valor por debajo del cual existe una deficiencia severa en este elemento; en esta escombrera, el 69% de las muestras se sitúan por debajo de este valor.

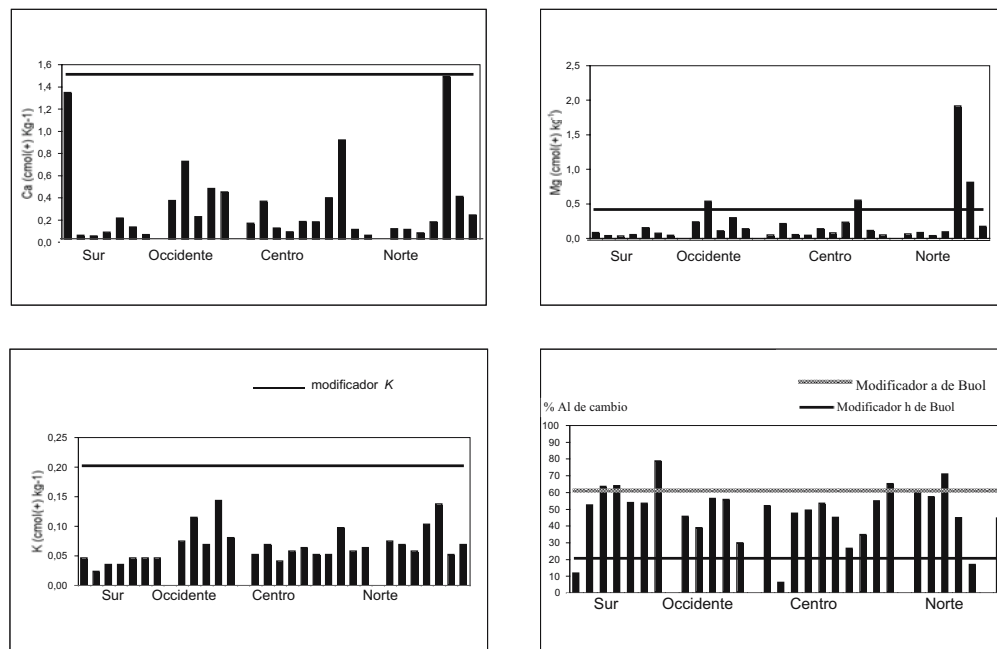


FIG. 1.- Modificadores de Buol *et al.* (1975) en la escombrera de mina de San Finx, considerando parámetros del complejo de cambio.

El K varía entre 0,02 y 1,14 $\text{cmol}(+) \text{kg}^{-1}$. Todas las muestras presentan el *modificador* K_1 de Buol *et al.* (1975) y el *modificador* K de Sánchez *et al.* (1982), ya que se obtienen valores de K inferiores a 0,2 $\text{cmol}(+) \text{kg}^{-1}$ (Fig. 1). También se obtiene déficit de K en todas las muestras estudiadas (valores por debajo de 0,23 $\text{cmol}(+) \text{kg}^{-1}$) considerando el valor límite propuesto por Coppin y Bradshaw (1982) para suelos de mina.

El Al de cambio oscila entre 0 y 3,72 $\text{cmol}(+) \text{kg}^{-1}$. El porcentaje de saturación del complejo de cambio en este elemento supera el 60% en el 21 % de las muestras, lo que les confiere un carácter álico (Buol *et al.*, 1975) y se sitúa entre el 20 y el 60% en el 65 % de las muestras (Fig. 1), es decir saturaciones moderadas de Al (*modificador* h de Buol *et al.*, 1975).

La capacidad de intercambio catiónico efectiva (CICE) oscila entre 0,75 y 4,97 $\text{cmol}(+) \text{kg}^{-1}$, presentando el 93% de

las muestras el *modificador* e de Buol *et al.* (1975) (CICE < 4 $\text{cmol}(+) \text{kg}^{-1}$). Esta baja capacidad de intercambio catiónico se explica tanto por la escasa contribución de la materia orgánica (poco contenido y poca carga negativa debido a la acidez de las muestras) como por la falta de coloides inorgánicos (texturas arenosas y franco arenosas).

Los valores de fósforo asimilable obtenidos en el análisis de los suelos de la escombrera varían entre 5,23 y 30,52 mg kg^{-1} . Ninguna de las muestras presenta el *modificador* P (concentración de fósforo inferior a 5 mg kg^{-1} , Calvo de Anta *et al.*, 1992). Aunque la deficiencia de fósforo se cita a menudo como un factor limitante por su rápida fijación a formas no disponibles (Bonnet *et al.*, 1978), en ocasiones se ha encontrado una mayor disponibilidad de este elemento en los estériles de mina que en los suelos superficiales empleados como cobertera (Howard *et al.*,

1988). El método Olsen sobreestima con frecuencia el P asimilable en suelos ácidos, particularmente cuando poseen materiales no cristalinos (Fernández Marcos, 1997). El pH en NaF muestra una respuesta al test negativa, por lo que cabe esperar una escasa fijación de fosfatos en este material de escombrera.

Metales pesados

Considerando los contenidos totales, el Fe es el metal pesado más abundante (4316-31579 mg kg⁻¹), seguido de Cu (274-5241 mg kg⁻¹), Mn (295-2105 mg kg⁻¹), Zn (74-895 mg kg⁻¹) y Cr (0,01-30,5 mg kg⁻¹). Ni, Cd y Pb se encuentran por debajo del límite de detección (Tabla 2). Una elevada disponibilidad de metales pesados en estériles y suelos de mina afectados por la oxidación de materiales piríticos

ha sido señalada repetidamente (Evangelou *et al.*, 1985; Taylor y Shuman, 1988; Pietz *et al.*, 1989; Pérez y Calvo, 1992; Taylor *et al.*, 1992, 1993; Monterroso *et al.*, 1999).

El Fe total se correlaciona significativamente con el Cr total ($r=0,76$), Mn total ($r=0,56$), Cu total ($r=0,30$) y Zn total ($r=0,27$). También se obtiene una correlación significativa entre Cu y Zn total ($r=0,45$) y entre Mn y Cr total ($r=0,49$). Los principales minerales primarios, tanto de Cu como de Zn son sulfuros y ambos se liberan a la disolución fácilmente durante el proceso de alteración, especialmente en medios ácidos. En el caso del Fe y del Mn, además de encontrarse en forma de sulfuros, se pueden encontrar en forma de óxidos e hidróxidos. La liberación de metales pesados por parte de los sulfuros

TABLA 2.- Intervalo de variación y valor medio de diversas formas de metales pesados en el material de escombrera.

	Mínimo	Máximo	Media
Fe total (mg kg ⁻¹)	4315	31578	14943
Cu total (mg kg ⁻¹)	273	5421	1492
Mn total (mg kg ⁻¹)	294	2105	1023
Zn total (mg kg ⁻¹)	73	894	242
Cr total (mg kg ⁻¹)	0	30	11
Fe biodisponible (mg kg ⁻¹)	40	1550	591
Cu biodisponible (mg kg ⁻¹)	28	954	264
Mn biodisponible (mg kg ⁻¹)	5	109	26
Zn biodisponible (mg kg ⁻¹)	2	100	23
Fe cambiante (mg kg ⁻¹)	0.89	37.3	6.50
Cu cambiante (mg kg ⁻¹)	17.7	1866	232
Mn cambiante (mg kg ⁻¹)	1.77	133.3	18.05
Zn cambiante (mg kg ⁻¹)	0	106	23.77
Fe extracto acuoso (mg L ⁻¹)	0.10	0.52	0.25
Cu extracto acuoso (mg L ⁻¹)	0.11	8.33	1.29
Zn extracto acuoso (mg L ⁻¹)	0.05	1.33	0.46

se puede producir de dos maneras: bien por liberación directa de los metales pesados que forman parte de la estructura de los sulfuros o bien de manera indirecta por medio de la alteración de otros minerales de la roca, por la generación de condiciones ácidas durante los procesos de oxidación (Pulford, 1991).

Si se comparan los datos de metales pesados totales obtenidos en la escombrera de la mina de San Finx con los obtenidos en la escombrera de la mina Puentes por

Monterroso *et al.* (1998), se observan valores muy superiores de Mn, Zn y Cu en la primera y muy inferiores de Fe y Ni (Tabla 3). Si la comparación se hace con los valores medios de metales pesados obtenidos por Quintás (1997) para escombreras de Galicia originadas por la explotación de diferentes materiales, se observa que la mina de San Finx presenta valores superiores de Fe, Cu y Zn, menores de Ni y Cd y dentro del mismo rango para Mn (Tabla 3). Comparando los

TABLA 3. Intervalo de variación de algunos metales pesados en la escombrera de la mina de San Finx, en la escombrera de la Mina Puentes, en otras escombreras de Galicia y límite de fitotoxicidad para cada metal propuesto por Tietjen (1975) y Kabata-Pendias y Pendias (1984).

	Mina San Finx	Mina Puentes (1)	Otras escombreras de Galicia (2)	Límite de fitotoxicidad (3)
Fe total (mg kg ⁻¹)	4316-31579	10000-70000	100-11700	-
Cu total (mg kg ⁻¹)	274-5421	10-100	0.5-925	100
Zn total (mg kg ⁻¹)	74-895	10-175	0.5-295	300
Mn total (mg kg ⁻¹)	295-2105	100-1400	15-2305	1500
Ni total (mg kg ⁻¹)	<0.5	100-1000	30-2100	100
Cd total (mg kg ⁻¹)	<0.5	<0.5	0.5-5	5

(1): Monterroso *et al.*, (1999); (2): Quintás *et al.*, (1997); (3): Tietjen (1975), Kabata-Pendias and Pendias (1984).

valores de metales pesados totales obtenidos en la mina de San Finx con los umbrales de toxicidad propuestos por Tiején (1975) y Kabata-Pendias y Pendias (1984), se deduce que el material de la escombrera presenta un elevado riesgo de fitotoxicidad por Cu, Zn y en algunos casos por Mn (Fig. 2, Tabla 3). De todas formas, los umbrales pueden verse modificados en función de las condiciones del medio, que influyen en la movilidad y asimilabilidad de metales, y del tipo de especie vegetal.

El conocimiento de la fracción metálica potencialmente biodisponible resulta probablemente de mayor significación que el análisis de los contenidos totales ya que permite predecir en que medida resultan disponibles para las plantas y su grado de movilidad en el sistema (Bell *et al.*, 1991; Sims y Kline, 1991). El Fe es el que presenta mayores concentraciones en esta forma (40-1550 mg kg⁻¹), seguido de Cu (28-954 mg kg⁻¹), Mn (5-109 mg kg⁻¹) y Zn (2-100 mg kg⁻¹), secuencia similar a la señalada para los contenidos totales. Estos contenidos representan entre 0,5 y 20% del Fe total, entre 1 y 85% del Cu total, entre 0,3 y 6% del Mn total y entre el 0,7 y el 38% del Zn total. Cr, Ni, Cd y Pb se encuentran por debajo del límite de detección. El análisis de regresión por pasos pone de manifiesto que en la escombrera objeto de estudio, la concentración de carbono, la CICE, el pH

en agua y la concentración de azufre, explican un 70% de la varianza del Fe, un 62% de la del Cu, un 59% de la del Zn y tan sólo un 39% de la varianza del Mn (Tabla 4). Dada la gran heterogeneidad del material de las escombreras de mina, diferentes autores han señalado la dificultad de encontrar una buena correlación entre los metales biodisponibles con una sola propiedad del suelo. Así Bhogal *et al.* (1993) señalan que en Ustifluvents y Udifluvents ácuicos la disponibilidad de Cu y Zn está controlada principalmente por el pH y el contenido de carbono orgánico, y la del Fe y Mn, por esos mismos parámetros junto con P₂O₅ y K₂O disponibles; por su parte Benbi *et al.* (1992) en un estudio llevado a cabo en zonas áridas, señalan que los contenidos de Fe, Mn y Cu biodisponibles están directamente relacionados con la textura del suelo y el contenido de materia orgánica; Monterroso *et al.* (1999) en la escombrera de una mina de lignito obtienen una buena explicación de los contenidos de metales biodisponibles considerando %C, CICE, pH y %S, excepto en el caso del Mn, para el que, al igual que en el presente estudio, obtiene una escasa explicación de la varianza.

Utilizando los límites de fitotoxicidad propuestos por Schefer (1979) para metales extraídos con DTPA y las correlaciones obtenidas por Monterroso *et al.* (1999) para metales extraídos por el reactivo Mehlich 3 y

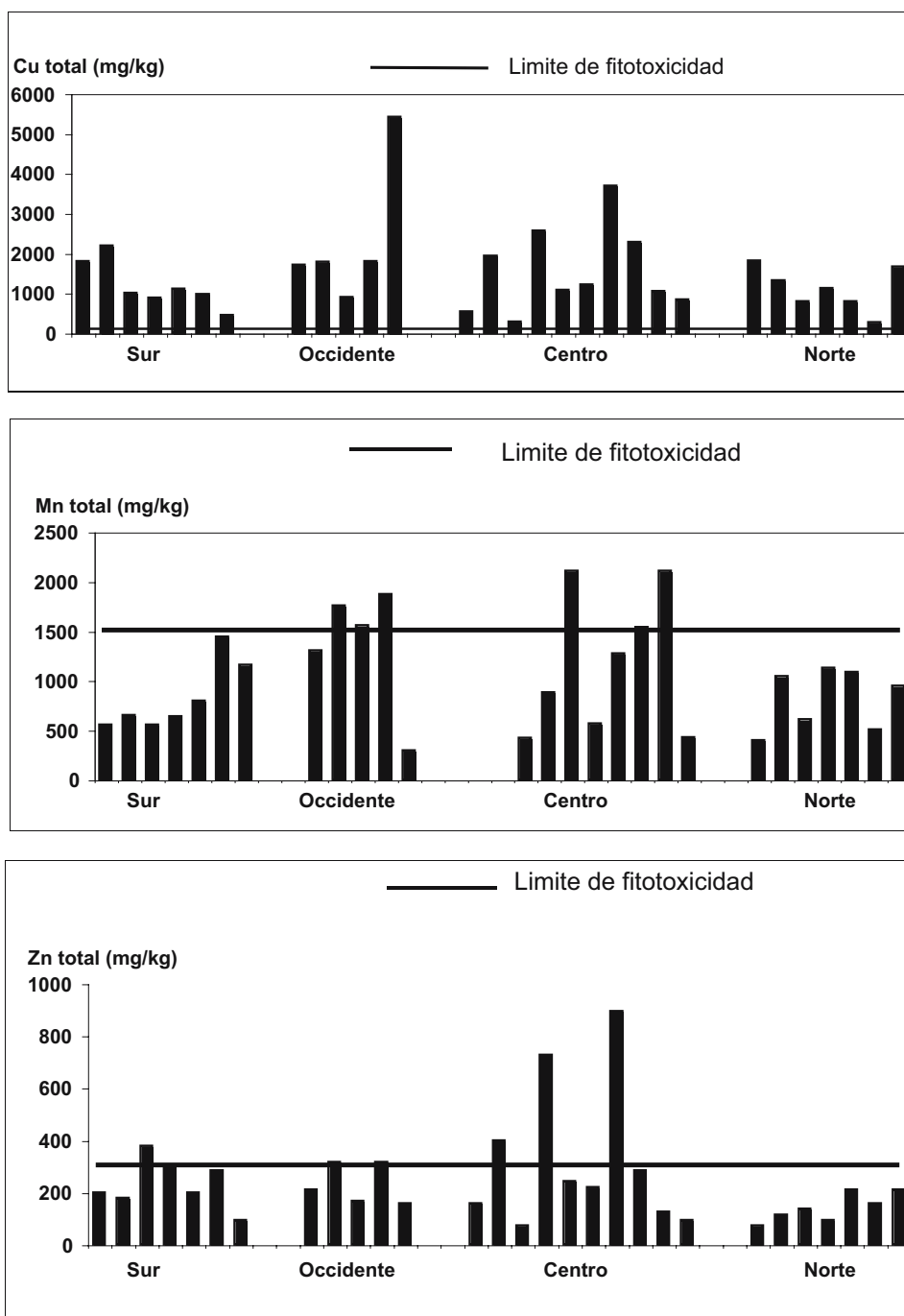


FIG. 2.- Contenidos totales de Cu, Mn y Zn en la escombrera de San Finx y límite de fitotoxicidad propuesto por Tietjen (1975) y Kabata-Pendias y Pendias (1984).

TABLA 4.- Análisis de regresión por pasos para Fe, Cu, Mn y Zn en la fracción biodisponible.

	Variables independientes	R ²
log Fe biodisponible	% Carbono	0,60
	CICe	0,61
	pH (H ₂ O)	0,67
	% Azufre	0,70
log Cu biodisponible	CICe	0,51
	% Carbono	0,53
	pH (H ₂ O)	0,60
	% Azufre	0,62
log Mn biodisponible	pH (H ₂ O)	0,11
	% Azufre	0,12
	CICe	0,16
	% Carbono	0,19
log Zn biodisponible	CICe	0,39
	% Carbono	0,50
	pH (H ₂ O)	0,58
	% Azufre	0,59

DTPA, cabe señalar que se superan los límites de toxicidad para Fe y Cu, no presentando

problemas el resto de los metales pesados determinados (Fig.3).

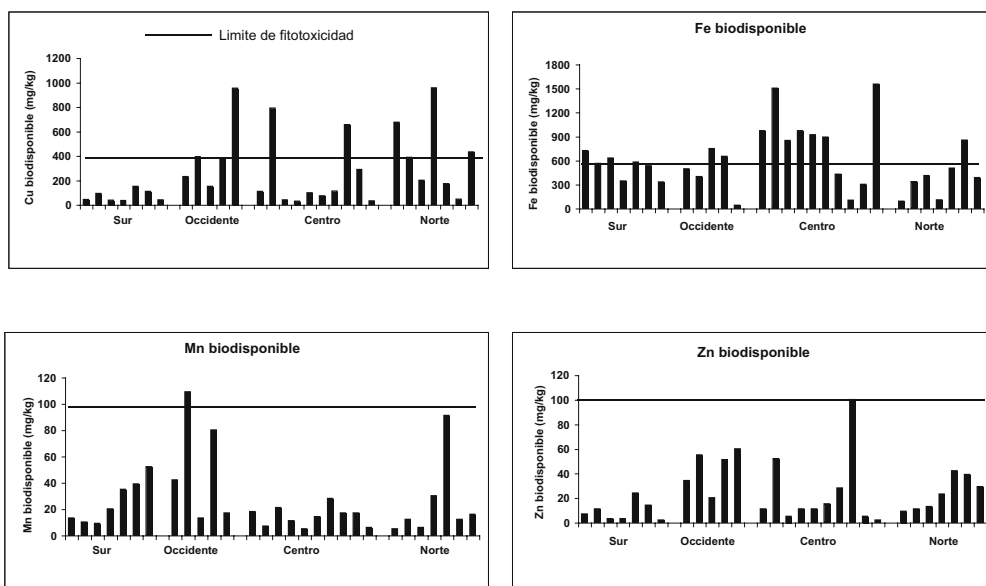


FIG. 3.- Concentración de Cu, Mn, Fe y Zn en la fracción biodisponible y límite de fitotoxicidad propuesto por Schefer (1979).

En cuanto a los metales pesados presentes en las posiciones de cambio, el Cu es el predominante (20-1866 mg kg⁻¹) en el 90% de las muestras, seguido de Mn (1-133 mg kg⁻¹), Zn (0-106 mg kg⁻¹) y Fe (0,8-37 mg kg⁻¹) (Tabla 2). Se han obtenido unas correlaciones altamente significativas ($p < 0,01$) entre las formas biodisponible y cambiante para un mismo metal ($r = 0,78$ para Cu, $r = 0,80$ para Mn, $r = 0,98$ para Zn y $r = 0,55$ para Fe). En el caso de Cu y Zn, la fracción cambiante representa más del 70% de la biodisponible, el Mn cambiante constituye más del 40% del biodisponible, mientras que el Fe de cambio representa una mínima fracción (entre 0-

6%) del considerado biodisponible. Cu, Mn y Zn cambiantes presentan una correlación altamente significativa con la capacidad de intercambio catiónico efectiva ($= 0,80, 0,72$ y $0,56$, respectivamente). Efectuando un análisis de regresión lineal por pasos, se pone de manifiesto que la varianza de las concentraciones de Cu, Mn y Zn de cambio son explicadas en orden decreciente por: la capacidad de cambio efectiva, el contenido de carbono, el pH en agua y el contenido de azufre, explicando entre los cuatro parámetros, un 70% de la varianza del Cu cambiante, un 60% de la del Mn, y un 45% de la del Zn (Tabla 5). El Fe cambiante presenta una correlación

TABLA 5.- Análisis de regresión por pasos para Fe, Cu, Mn y Zn en la fracción cambiante.

	Variables independientes	R ²
log Fe cambiante	pH (H ₂ O)	0,53
	% Azufre	0,59
	CICe	0,60
	% Carbono	0,60
log Cu cambiante	CICe	0,64
	% Carbono	0,65
	pH (H ₂ O)	0,66
	% Azufre	0,70
log Mn cambiante	CICe	0,51
	% Carbono	0,59
	pH (H ₂ O)	0,59
	% Azufre	0,59
log Zn cambiante	CICe	0,32
	% Carbono	0,37
	pH (H ₂ O)	0,43
	% Azufre	0,45

altamente significativa ($p < 0,01$) con el valor del pH en agua ($r = -0,73$) y con el porcentaje de azufre ($r = 0,77$), explicando entre los dos parámetros un 60% de la varianza; la correlación no mejora cuando se introduce, en un análisis de regresión por pasos, la CICe y el porcentaje de carbono (Tabla 5). Esto contrasta con lo señalado para el Fe biodisponible, donde el porcentaje de carbono por sí solo explicaba un 61% de la varianza. El

hecho de que el principal responsable de la varianza del Fe disponible y del Fe en el complejo de cambio sean diferentes, %C y pH en agua respectivamente, parece indicar que la principal fuente de Fe biodisponible son los complejos ligados a la materia orgánica ($r = 0,78$ entre %C y log Fe disponible), mientras que en el caso del Fe de cambio, el pH ácido favorece la ocupación del complejo de cambio por este elemento ($r = -0,73$ entre

TABLA 6.- Análisis de regresión por pasos para Fe, Cu y Zn en el extracto acuoso.

	Variables independientes	R ²
log Fe extracto acuoso	% Carbono	0.11
	CICe	0.15
	pH (H ₂ O)	0.20
	% Azufre	0.21
log Cu extracto acuoso	CICe	0.60
	% Azufre	0.63
	pH (H ₂ O)	0.68
	% Carbono	0.75
log Zn extracto acuoso	CICe	0.24
	% Azufre	0.34
	pH (H ₂ O)	0.45
	% Carbono	0.46

pH y Fe cambiabile), debido al aumento de su solubilidad en condiciones de acidez y la competencia favorable con otros cationes por las posiciones de cambio.

En la fase líquida del suelo, al igual que en el complejo de cambio, el metal pesado más abundante es el Cu (0,11-8,33 mg L⁻¹), seguido de Zn (0,05-1,33 mg L⁻¹) y Fe (0,1-0,52 mg L⁻¹) (Tabla 2). No se han detectado Mn, Ni, Cd, Cr ni Pb. La baja concentración de Fe en los extractos acuosos contrasta con las elevadas cantidades obtenidas con el reactivo Mehlich 3, según las cuales el Fe podría presentarse en niveles fitotóxicos en muchas muestras. Los bajos contenidos de Fe en la fase líquida se pueden explicar teniendo en cuenta la baja solubilidad de los compuestos de hierro, que conduce a una retirada de este elemento de la disolución por procesos de precipitación de hidróxidos, proceso que puede ocurrir incluso a valores de pH inferiores a 3. Efectuando un análisis de regresión por pasos, CICe, % de azufre, pH en agua y % carbono, explican un 75% de la varianza del log Cu presente en el extracto acuoso, un 46% de la varianza del log Zn y tan sólo un 21% de la varianza del log Fe; la falta de explicación del contenido de Fe en los extractos acuosos por parte de algunas propiedades

del suelo, podría deberse a que se obtienen contenidos muy bajos de este elemento en todas las muestras de la fase líquida.

CONCLUSIONES

Las muestras de la escombrera de la mina objeto de estudio presentan pH ácido, bajos contenidos de C y N, y los modificadores *Ca₁, Mg₁, K₁, h* y *e* de Buol *et al.* (1975), modificados por Calvo de Anta *et al.* (1992), lo que implica un déficit de Ca, Mg y K, saturaciones en Al entre 20 y 60% y baja capacidad de intercambio catiónico efectiva.

El Fe es el metal pesado más abundante, seguido de Cu, Mn, Zn y Cr, tanto en contenidos totales como en la forma biodisponible. Ni, Cd y Pb están por debajo del límite de detección. El % de carbono, pH en agua, capacidad de intercambio catiónico efectiva y % de azufre, explican un alto porcentaje de la varianza de la fracción metálica biodisponible, excepto en el caso del Mn. En las posiciones de intercambio catiónico y en los extractos acuosos, el Cu es el metal pesado más abundante, seguido de Zn, Mn y Fe, este último con contenidos muy bajos en la fase líquida, inferiores a 0,5 mg L⁻¹. La fracción cambiabile de Cu y Zn representa más del

70% de la biodisponible, la de Mn un 40%, mientras que el Fe cambiable tan sólo representa un 6% del considerado biodisponible.

Haciendo un diagnóstico de toxicidad a partir de los contenidos totales de metales pesados, se deduce que Cu y en algunos casos Mn y Zn superan los límites de fitotoxicidad. Si el diagnóstico se hace a partir de la fracción biodisponible serían Cu y Fe los metales que superan los límites propuestos.

REFERENCIAS

- Bardseley, C.E., Landcaster, J.D. (1960): Determination of reserve sulfur and soluble sulfates in soils. *Soil Soc. Am. Proc.* 24, 265-268.
- Bell, F.P., James, B.R., Chaney, R.L., (1991): Heavy metal extractability in long-term sewage sludge and metal salt amended soils. *J. Environ. Qual.* 20, 481-486.
- Benbi, D.K., Brar, S.P.S., (1992): Dependence of DTPA-extractable zinc, iron, manganese and copper availability on organic carbon presence in arid and semiarid soils of Punjab. *Arid Soil Res. Rehabil.* 6, 207-216.
- Bennet, O.L., Mathias, E.L., Armiger, W.H., Jone, J.N., (1978): Plant materials and their requirements for grown in humid regions. En: *Reclamation of drastically disturb lands*, Schaler, F.W. and Sutton P. (eds.), Madison.
- Bhogal, N.S., Sakal, R., Singh. A.P., Sinha, R.B., (1993): Micronutrient status in Aquic Ustifluvents and Udifluvents as related to certain soil properties. *J.Indian Soc. Sci.* 41, 75-78.
- Bower, J.F., Bond, J.J., Sandoval, F.M., Willis, W.O. (1974): Nitrificación in Paleocene shale. *Science* 183, 1077.
- Buol, S.W., Sanchez, P.A., Cate, R.B., Granger, M.A. (1975): Soil fertility capability classification for fertility management. En *Soil Management in Tropical America*, E. Bornemisza y A. Alvarado (eds.), pp. 126-141. North Carolina State Univ., Raleigh.
- Calvo de Anta, R., Macías, F., Riveiro, A. (1992): *Aptitud agronómica de los suelos de la provincia de la Coruña*. Diputación Provincial de La Coruña (eds.). La Coruña.
- Coppin, N.J., Bradshaw, A.D., (1982): The establishment of vegetation in quarries and open pit non-metal mines. En: *Mining Journal Books Ltd.*, London.
- Evangelou, V.P. y Karathanasis, A.D., (1984): Reactions and mechanisms controlling water quality in surface-mined spoils. Symp. Of the reclamation of lands disturbed by surface mining. Am. Soc. Surf. Min. Recl., Owensboro, KY. pp.213-247.
- Fernández Marcos, M.L. (1997): Evaluación en cámara de crecimiento de tres métodos de determinación de fósforo asimilable en suelos no calcáreos. *Edafología* 3-1, 189-203.
- Guitian, F. y Carballas, T. (1976): *Técnicas de análisis de suelos*. (ed.) Pico Sacro, Santiago de Compostela. 288 pp.
- Hons, F.M. y Hossner, L.R. (1980): Soil nitrogen relationships in spoil material generated the surface mining of lignite coal. *Soil Sci.* 129, 222-228.
- Howard, J.L., Amos, D.F., Daniels, W.L. (1988): Phosphorus and potassium relationship in Southwestern Virginia coalmine spoils. *J. Environ. Qual.* 17, 695-700.
- Kabata-Pendias, A. y Pendias, H. (1984): *Trace elements in soils and Plants*. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida.
- Leirós, M.C., Gil, F., Carballas, M., Codesido, C., González Sangregorio, M.V., Seoane, S., Guitián Ojea, F. (1989): Recuperación de las escombreras de minas de lignito en Galicia. I. Caracterización de los materiales estériles. *Anal. Edaf. Agrobio.*, 48, 85-100.
- Leita, L., de Nobili, M., Pardini, G., Ferrari, F., Sequi, P. (1989): Anomalous contents

- of heavy metals in soils and vegetation of a mine area in S.W. Sardinia, Italy. *Water Air Soil Poll.* 48, 423-432.
- Mehlich, A., 1984. Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich 2 extractant. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 15, 1409-1416
- Monterroso, C., Alvarez, E., Macías, F., (1994): Caracterización de los suelos de la escombrera de la Mina Puentes (La Coruña) en proceso de restauración ambiental. *Cuad. Lab. Xeol. Laxe* 18, 355-364.
- Monterroso, C.; Alvarez, E.; Fernández-Marcos, M.L.; Macías, F., (1999): Evaluation of mehlich 3 reagent as a multielement extractant in mine soils. *Land Degrad. Develop.* 10, 35-48.
- Olsen, S.R., Sommers, L.E., (1982): Phosphorus. En: *Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties*, A.L. Page, R.H. Miller, D.R. Keeney (eds.), Madison, Wisconsin, EEUU.
- Peech, L., Alexander, L.T., Dean, L.A., (1947): Methods of soil analysis fertility investigations. USDA Cir. n° 8.
- Pérez, A., Calvo, R., (1992): Soil pollution in copper sulphide mining areas in Galicia (NW Spain). *Soil Technology* 5, 271-281.
- Pietz, R.I., Carlson, C.R., Peterson, J.R., Zang, D.R., Lue-Hing, C., (1989): Application of sewage sludge and other amendments to coal refuse material. II. Effect on revegetation. *J. Environ. Qual.* 18, 168-173.
- Pulford, L.D., (1991): A review of methods to control acid generation in pyritic coal mine waste. En: *Land reclamation: an end to dereliction?*, M.C.R. Davies (ed.). pp. 269-278. Elsevier Applied Science, London.
- Quintás, I., (1997): *Caracterización y posibilidades de recuperación de antrosoloes de canteras y minas de Galicia*. Tesis Doctoral. Universidad de Santiago de Compostela.
- Quintás, y Macías, F., (1992): Datos para la recuperación de suelos de mina de Galicia: capacidad natural y alternativas de mejora. *Cuad. Lab. Xeol. Laxe* 17, 97-106.
- Schafer, W.M. (1979): Variability of minesoils and natural soils in Southeastern Montana. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43, 1207-1212.
- Sims, J.T. y Kline, J.S. (1991): Chemical fractionation and plant uptake of heavy metals in soils amended with co-composted sewage sludge. *J. Environ. Qual.* 20, 387-395.
- Taylor, E.M., Shuman, G.E., (1988): Fly ash and lime amendment of acidic coal spoil to aid revegetation. *J. Environ. Qual.* 17, 120-124.
- Taylor, R.N., Ibeabuchi, I.O., Sistani, K.R., Shuford, J.W. (1992): Accumulation of some metals by legumes and their extractability from acid mine spoils. *J. Environ. Qual.* 21, 176-180.
- Taylor, R.N., Ibeabuchi, I.O., Sistani, K.R., Shuford, J.W. (1993): Heavy metal concentration in forage grasses and extractability from some acid mine spoils. *Water Air Soil Pollut.* 68, 363-372.
- Tietjen, C., (1975): Principal problems of the use of city wastes for crop production and soil conservation. *FAO, Soil Bulletin* 27, 221-226.