

## **ESPECIACIÓN DE Al Y FITOTOXICIDAD EN SUELOS DE LA MINA PUENTES (NW ESPAÑA)**

Carmen Monterroso Martínez, Esperanza Alvarez Rodríguez, Luisa Fernández Marcos, Felipe Macías

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

**Abstract:** The soil solution composition and the solution aluminium speciation were used to evaluate the Al phytotoxicity risks in the reclaimed soils of the lignite mine in As Pontes, NW Spain. The vegetation decline in some soils containing sulphides appears to relate to the high acidity and salinity rising from sulphide oxidation rather than to the high aluminium concentrations. The high concentrations of  $\text{SO}_4^{2-}$  and base cations, particularly  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$ , play an remarkable detoxifying role in these environments.

**Key words:** Minesoil, soil solution, aluminium, phytotoxicity, sulphide

**Resumen:** Se evalúan los riesgos de toxicidad del Al en suelos restaurados de la Mina de lignito de As Pontes (NW de España) a partir de la composición de la disolución del suelo y la especiación del aluminio disuelto. El declive de la vegetación en algunos suelos con presencia de sulfuros parece estar más relacionado con la elevada acidez y salinidad generadas por su oxidación que con la presencia de elevadas concentraciones de Al. Las altas concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  y de cationes básicos, especialmente Ca y Mg, tienen un importante papel detoxificador en estos medios.

### **INTRODUCCIÓN**

En la Mina Puentes (La Coruña, NW España) existe un gran variedad de suelos restaurados o en vías de restauración contruidos con materiales con distintos grados de alteración y características físico-químicas y un clima templado y lluvioso que favorece los procesos de alteración mineral y de lixiviación. La presencia de pirita en algunos de estos materiales y la rápida acidificación que sufren durante el proceso de escombrado provocan frecuentemente

la disolución de grandes cantidades de Al a través de la alteración de los minerales acompañantes (Monterroso et al., 1994).

En algunos de estos suelos se ha observado un importante declive de la vegetación, especialmente de las especies pratenses, lo que podría estar relacionado con efectos fitotóxicos por exceso de Al. La presencia de elevadas concentraciones de Al produce efectos antagónicos en la absorción de nutrientes y constituye un riesgo potencial de toxicidad para la vegetación (Adams y Lund, 1966; Pavan y Bingham,

1982; Blamey *et al.*, 1983; Alva *et al.*, 1986; Sucoff *et al.* 1989; Godbol, 1994, entre otros), por lo que este proceso puede tener una implicación directa sobre el éxito de la revegetación de áreas mineras.

Debido a la interacción entre numerosos factores los límites tóxicos del aluminio pueden variar enormemente entre diferentes especies y condiciones ambientales, lo que hace difícil establecer un límite de referencia. De hecho, los límites de toxicidad dados para distintas especies arbóreas varían entre rangos tan amplios como  $<50 \mu\text{mol l}^{-1}$  a  $>3000 \mu\text{mol l}^{-1}$  (Cronan *et al.*, 1989). Además, aunque el índice más adecuado parece ser, en principio, la concentración total de Al en la disolución del suelo, en numerosos estudios se ha visto que esta medida no está relacionada estrechamente con la salud de la planta, lo que parece ser debido tanto a la diferente toxicidad de las distintas especies de Al como a los efectos mejoradores de otros iones en disolución, especialmente Ca (Alva *et al.*, 1986).

En este trabajo se evalúan los riesgos potenciales de toxicidad por Al en los suelos restaurados de Mina Puentes (NW España) a partir de la composición de la disolución del suelo y la especiación del Al disuelto.

## MATERIAL Y MÉTODOS

El estudio se realizó en once Antrosoles úrbicos (Fao-Unesco, 1991) seleccionados en la escombrera de la Mina de lignito de As Pontes (NW España). El material escombrado es muy heterogéneo pero se reconoce en cada suelo la dominancia de alguno de los siguientes materiales: horizontes Ah de suelos de la zona (TV), ceniza (Cz), arcilla carbonosa rica en sulfuros (AC), pizarras con contenidos decrecientes de sulfuros (Pz-1, Pz-2, Pz-3) y mezcla de materiales libres de sulfuros (Mz = sedimentos, pizarras y cenizas). Las características físico-químicas de la disolución de los suelos están determinadas por la naturaleza del material

dominante, especialmente su contenido en sulfuros y el grado de oxidación alcanzado, encontrándose ambientes desde extremadamente ácidos (pH mínimo de 1.5) hasta alcalinos (pH máximo de 8.5) y valores de potencial redox desde 350 hasta 800 mV. Las condiciones más ácidas (pH  $< 4.0$ ) y oxidantes (Eh  $> 600$  mV) se han obtenido en las áreas de escombrera de apilado más antiguo, dominados por materiales originalmente ricos en sulfuros (AC y Pz-1). En las zonas de escombrera de construcción más reciente, la mejor selección de los materiales y la adición de ceniza hacen que los valores de pH más frecuentes sean superiores a 6.0 (Pz-3, Cz, Mz).

Las concentraciones iónicas en la disolución de los suelos, especialmente en los más afectados por la oxidación de sulfuros, son muy elevadas, como consecuencia de la solubilización de grandes cantidades de iones tras el proceso de oxidación ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{H}^+$ ) y la alteración acelerada de aluminosilicatos que provocan la liberación de Si, Al, Ca y Mg, principalmente, lo que ha dado lugar a valores de conductividad eléctrica cercanos a  $8000 \mu\text{Scm}^{-1}$ . El sulfato es el anion dominante, con concentraciones de hasta  $3200 \text{ mg l}^{-1}$ , y el calcio y magnesio los cationes básicos mayoritarios (hasta  $580 \text{ mg l}^{-1}$  y hasta  $160 \text{ mg l}^{-1}$ ). En los suelos menos afectados por el proceso oxidativo las concentraciones iónicas son sensiblemente más bajas y más cercanas a la de los suelos naturales de la zona, con valores de conductividad eléctrica normalmente inferiores a  $500 \mu\text{Scm}^{-1}$ .

El aluminio total ( $\text{Al}_{\text{Tr}}$ ) fue determinado por colorimetría (Dougan y Wilson, 1974) después de ataque ácido con HCl. La especiación del Al acuoso se realizó según el método propuesto por Driscoll (1984) que diferencia entre aluminio reactivo ( $\text{Al}_{\text{R}}$ ), que fundamentalmente incluye las especies monoméricas (tanto inorgánicas como orgánicas), aluminio lábil ( $\text{Al}_{\text{L}}$ ) o especies monoméricas inorgánicas, aluminio no lábil ( $\text{Al}_{\text{NL}}$ ) o especies monoméricas de origen orgánico y Al soluble en ácido ( $\text{Al}_{\text{SA}}$ ) que incluye polímeros, complejos y/o coloides

orgánicos de Al. La distribución en especies de  $Al_L$  ( $Al^{3+}$  y monómeros de Al ligado a  $F^-$ ,  $SO_4^{2-}$  y  $OH^-$ ) y el cálculo de las actividades iónicas fue realizado mediante el programa SOLMINEQ-88 (Kharaka, 1989).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### *Especiación del Al*

El rango de concentración de Al varía ampliamente, entre 0.01 y 319  $mg\ l^{-1}$ , los valores más altos en los suelos más ricos en sulfuros (AC y Pz-1) y los más bajos en los de materiales de carácter neutro o alcalino y libres de sulfuros (Cz, Pz y Mz).

La especiación del aluminio disuelto ha mostrado que en su mayor parte se encuentra en forma de monómeros inorgánicos, cuya naturaleza depende de las condiciones ácido-base de la disolución, así como de la concentración del aluminio y los distintos iones complejantes (fluoruro y sulfato, principalmente). De forma general, se ha visto que los suelos con materiales ricos en sulfuros (AC y Pz-1) en los que se han generado condiciones de acidez extrema, con elevadas concentraciones de Al y  $SO_4^{2-}$  y altas relaciones molares Al/F, los monómeros de Al ligado al sulfato ( $Al-SO_4$ ) son los dominantes, con actividades normalmente superiores a 500  $\mu mol\ l^{-1}$  y de hasta 4000  $\mu mol\ l^{-1}$ . En estas condiciones le sigue en importancia el  $Al^{3+}$ , con actividades generalmente superiores a 200  $\mu mol\ l^{-1}$ , y tienen una escasa representación los monómeros ligados al fluor ( $Al-F$ ). A medida que aumenta el pH de la disolución, disminuye la concentración de aluminio y aumenta la relación Al/F, los monómeros de Al ligado al fluor ( $Al-F$ ) adquieren mayor importancia, al mismo tiempo que la hidrólisis del aluminio se hace significativa y aumenta la proporción de  $Al-OH$ , en detrimento de los monómeros  $Al^{3+}$  y  $Al-SO_4$ . Los complejos  $Al-F$  son los mayoritarios en los suelos restaurados con tierra vegetal (T.V.). Por encima de pH 5.5, los monómeros hidroxilados se hacen dominantes y son casi las

únicas formas presentes en los suelos con Cz, Mz y Pz-3 (Monterroso *et al.* 1994) (Fig. 1).

### *Evaluación de la toxicidad del Al*

Debido a las elevadas concentraciones de Al disuelto se espera un riesgo elevado de fitotoxicidad en los suelos construidos con materiales ricos en sulfuros. No obstante, teniendo en cuenta la diferente toxicidad de las distintas especies de Al y los posibles efectos mejoradores de otros iones en disolución, la predicción de riesgos fitotóxicos podría variar ampliamente.

Muchos autores han demostrado una reducción de la fitotoxicidad del Al por  $SO_4^{2-}$ , lo que podría estar relacionado con un fenómeno de exclusión de los complejos de  $Al-SO_4$  en las raíces vegetales (Alva *et al.* 1991). Las elevadas concentraciones de  $SO_4^{2-}$  encontradas en los suelos de la escombrera de la Mina Puentes sugieren que este anión puede jugar un papel primordial en la disminución de los riesgos de toxicidad por aluminio, sobre todo si se tiene en cuenta la limitada complejación orgánica que existe. Como se observa en la figura 1 los complejos  $Al-SO_4$  suponen un porcentaje muy elevado del aluminio en disolución en los suelos ricos en sulfuros, por lo que los riesgos de toxicidad podrían ser considerablemente más bajos que los predichos a partir de la concentración total de aluminio disuelto.

Por otra parte, el descenso de la toxicidad del aluminio con el aumento de la concentración de cationes básicos, sobre todo de Ca y Mg, ha sido observado en numerosas especies vegetales y se han propuesto diferentes índices de toxicidad que relacionan la concentración o actividad del aluminio, o especies de aluminio con los cationes básicos en la disolución del suelo (Rayor, 1981; Alva *et al.*, 1986; Cameron *et al.*, 1986; Noble y Summer, 1988; Sverdrup y Warfringe, 1992). En un amplio estudio sobre los efectos del aluminio sobre la vegetación arbórea en función de la relación molar CB/Al (CB = cationes básicos divalentes, Ca + Mg/Al), Sverdrup y Warfringe (1992) han extraído

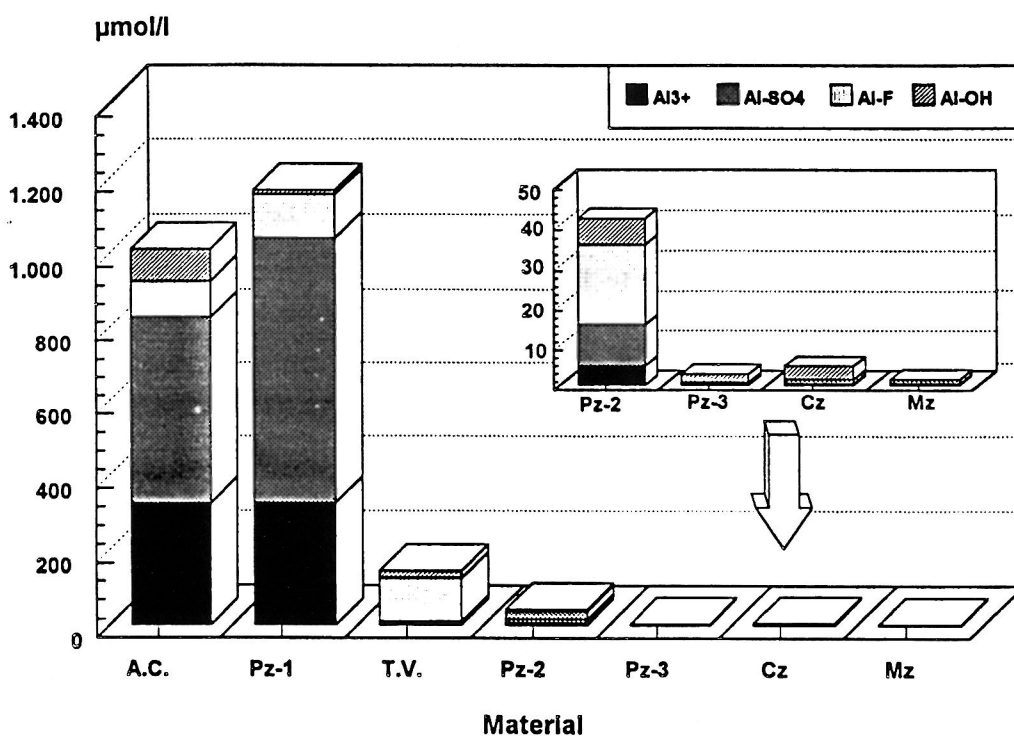


Fig.1.: Valores medios de la actividad de las especies de Al en la disolución de los suelos de la escombrera de la mina Puentes en función del material dominante.

los siguientes niveles críticos basados en la revisión de numerosos trabajos experimentales: cuando la relación  $CB/Al$  es  $<1$  comienzan a aparecer daños en raíces y estrés en la planta; cuando  $CB/Al$  es  $<0.5$ , se observa un declive de la raíz y un retraso micorrícico; cuando la relación  $CB/Al$  es  $<0.15$ , el crecimiento de la raíz se bloquea casi completamente, declina el crecimiento micorrícico, mueren las raíces finas y el árbol se encuentra severamente estresado. Estos niveles críticos son similares a los estimados por Cronan y Grigal (1995).

Como ya se ha dicho anteriormente, como resultado de la alteración mineral, favorecida especialmente en los medios más ácidos de la escombrera, han pasado a la disolución del suelo de la escombrera cantidades elevadas de Ca y Mg. Estos cationes, junto con la elevada concentración de sulfatos, pueden tener un im-

portante papel protector frente a los efectos del aluminio sobre las raíces vegetales en los suelos más ácidos. En la figura 2 se presentan los valores que toma la relación  $CB/Al$  en la disolución del suelo, utilizando las actividades molares de  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$  en el numerador y de  $Al_R$  o sólo de las especies más tóxicas ( $Al^{3+}+Al-OH$ ) en el denominador, siguiendo las tendencias más generalizadas del uso de este índice (Cronan y Grigal, 1995). Como se observa, las elevadas concentraciones de Ca y Mg dan como resultado relaciones  $CB/Al$  siempre elevadas o muy elevadas, incluso en los suelos con elevadas concentraciones de Al. Sólo se han obtenido valores de  $CB/Al < 1$  en los suelos construidos con arcillas carbonosas, pero en ningún caso son inferiores a 0.5. Esto indica, por tanto, que en el estado actual el riesgo de toxicidad por aluminio es relativamente bajo y que la escasa

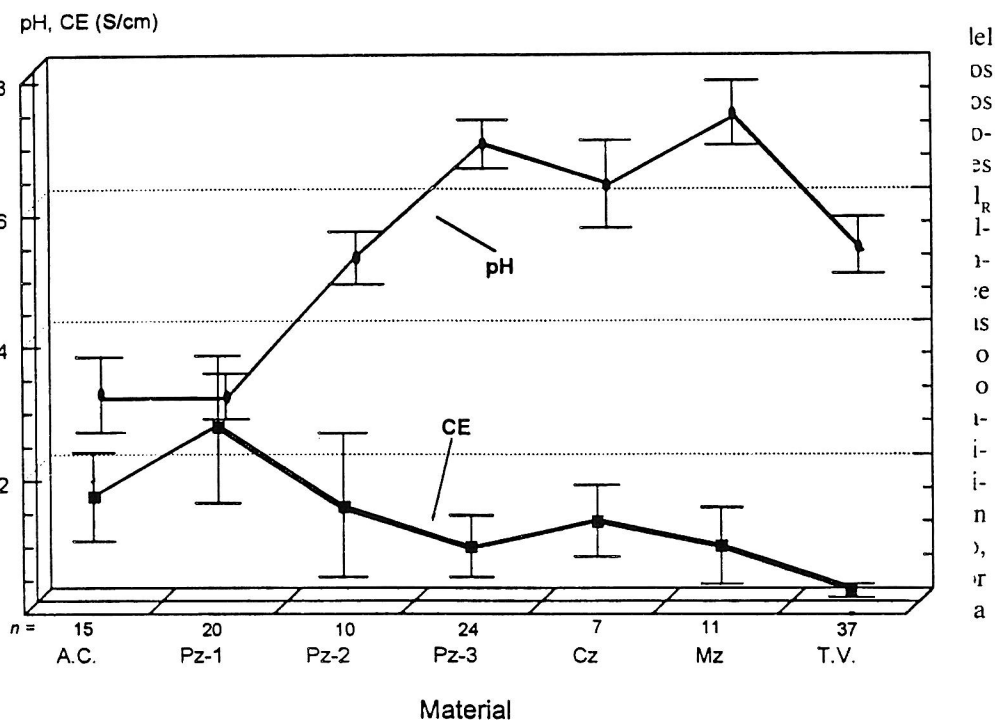


Fig. 2.: Valores medios y desviación típica del pH y la conductividad eléctrica de la disolución de los suelos de la escombrera de la mina Puentes en función del material dominante.

cobertura vegetal, sobre todo en especies herbáceas, encontrada en los suelos con sulfuros debe obedecer a causas diferentes.

La escasez de efectos fitotóxicos del aluminio en la escombrera de la Mina Puentes se ha visto confirmada con otros resultados obtenidos en trabajos recientes:

\* El estudio de la presencia de aluminio en las raíces de varios árboles instalados en zonas muy ácidas de la escombrera ha dado como resultado una ausencia prácticamente total de este elemento en los tejidos conductores del sistema radical (Romero, 1993).

\* El estado del sistema radical de las especies arbóreas instaladas en algunos suelos de este estudio manifiestan un elevado porcentaje de micorrización y un adecuado desarrollo de distintos tipos de mantos micorrícicos. Incluso

en los suelos de mayor acidez se ha encontrado que entre un 50 y 90% de las raíces finas estaban micorrizadas (Fdez. de Ana Magan *et al.*, 1993).

A pesar de las evidencias de la ausencia de riesgos de toxicidad por aluminio se ha observado una cobertura herbácea especialmente baja en los suelos ricos en sulfuros. Bajo condiciones de acidez muy elevada ( $\text{pH} < 4$ ), los  $\text{H}^+$  pueden tener un efecto tóxico *per se*, provocando daños directos a la raíz vegetal y afectando negativamente al crecimiento de la planta (Moore, 1974; Rendig y Taylor, 1989). La combinación de alta acidez y elevada salinidad crea un ambiente muy desfavorable para la supervivencia y crecimiento vegetal (Byrnes y Miller, 1973; Grunwald *et al.*, 1988). Byrnes y Miller (1973) observaron que valores de pH inferiores a 3.5 y de conductividad eléctrica

superiores a  $2000 \mu\text{scm}^{-1}$  eran aparentemente tóxicos y limitaban el establecimiento vegetal en estériles de mina del sur de Indiana. En un estudio reciente sobre el impacto provocado por lixiviado ácido de un acopio de carbón sobre vegetación de áreas adyacentes, Carlson y Carlson (1994) encuentran una práctica ausencia de vegetación en suelos con  $\text{pH} < 3.5$  y  $\text{CE} > 4000 \mu\text{S cm}^{-1}$ , mientras que la vegetación era muy pobre cuando  $\text{pH} < 4.0$  y  $\text{CE} > 2000 \mu\text{S cm}^{-1}$ . Como se observa en la figura 3 los materiales AC y Pz-1 son las que presentan los rangos de pH más bajos y de conductividad más elevados de todos los estudiados y coinciden con los valores anteriormente citados como limitantes para el crecimiento vegetal. La ele-

vada acidez y conductividad son, por tanto, las causas más probables de la escasa cobertura herbácea de estas parcelas, dejando en segundo plano el posible efecto fitotóxico del Al.

## CONCLUSIONES

La oxidación de los sulfuros presentes en algunos suelos de la escombrera de la Mina Puentes ha provocado condiciones de gran acidez y elevadas concentraciones de Al que provocan un elevado riesgo de fitotoxicidad. Sin embargo, las elevadas concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  y de cationes básicos, especialmente  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , presentes en estos suelos tienen un im-

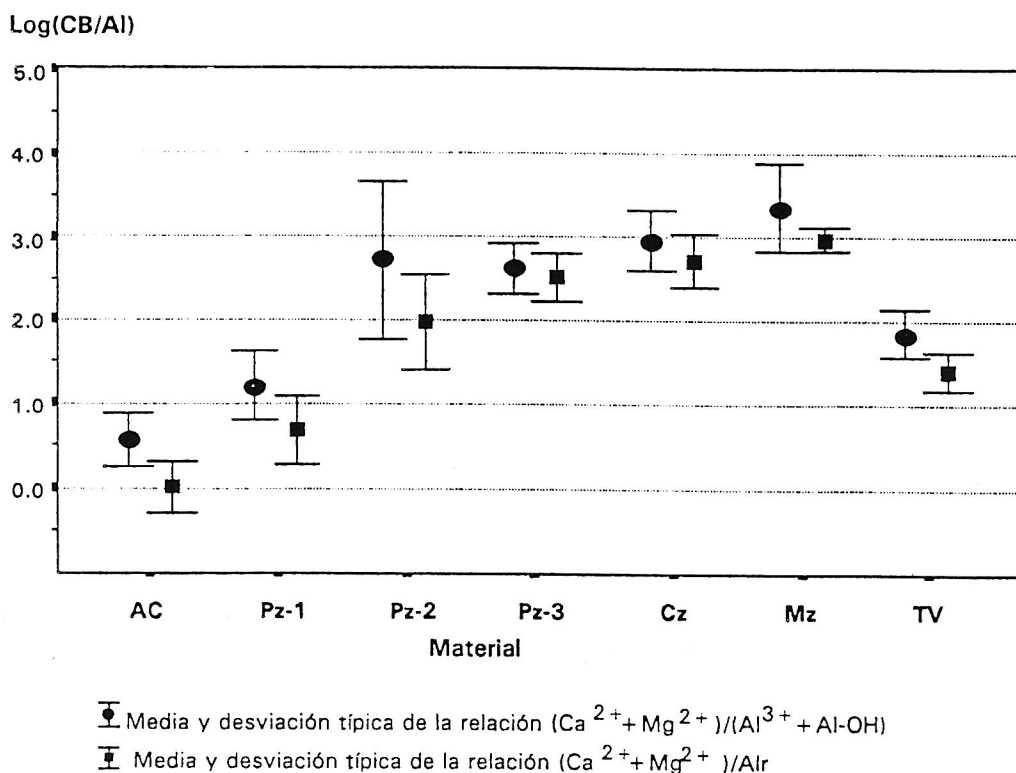


Fig. 3: Valores medios y desviaciones típicas de las relaciones entre las actividades de cationes básicos y distintas especies de Al en la disolución de los suelos de la escombrera de la Mina Puentes en función del material dominante.

portante efecto protector contra la toxicidad por Al, ya que el sulfato contribuye a su complejación, mientras que el  $\text{Ca}^{2+}$  y el  $\text{Mg}^{2+}$  compiten con este elemento por la absorción radicular. La fuerte acidez y elevada salinidad generada en estos medios son las causas más importantes del decline de la vegetación observada en algunos casos.

## REFERENCIAS

- Adams, F. y Z.F. Lund. 1966. Effect of chemical activity of soil solution aluminum of cotton root penetration of acid subsoils. *Soil Sci.*, 101: 193-198.
- Alva, A.K., F.P.C. Blamey, D.G. Edwards y C.J. Asher. 1986. An evaluation of aluminum indices to predict aluminum toxicity to plants grown in nutrient solution. *Soil Sci. Plant Anal.*, 17: 1271-1280.
- Alva, A.K., G.L. Kerven, D.G. Edwards y C.J. Asher. 1991. Reduction in toxic aluminum to plants by sulfate complexation. *Soil Sci.*, 152: 351-359.
- Blamey, F.P.C., D.G. Edwards y C.J. Asher. 1983. Effects of aluminum, OH: Al and P: Al molar ratios, and ionic strength on soybean root elongation in solution culture. *Soil Sci.*, 136: 197-207.
- Byrnes, W.R. y J.H. Miller. 1973: Natural revegetation and cast overburden properties of surface-mined coal in Southern Indiana. En: *Ecology and Reclamation of Devasted Land*, vol. 1, R.J. Hutnik y G. Davis (eds.), Gordon and Breach, New York.
- Calvo, R., M. Fernández-Marcos, y A. Veiga Vila. 1987. Composición de la solución del suelo en medios naturales de Galicia. *Anal. Edafol. Agrobiol.* XLVI: 621-641
- Carlson, C.L. y C.A. Carlson. 1994. Impacts of coal pile leachate on a forested wetland in South Carolina. *Water Air Pollut.*, 72: 89-109.
- Cameron, R.S., G.S.P. Ritchie y A.D. Robson. 1986. Relative toxicities of inorganic aluminum complexes to barley. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50: 1231-1236.
- Cronan, C.S. y Grigal, F. G. 1995. Use of Calcium/Aluminum ratios as indicators of stress in forest ecosystems. *J. Environ. Qual.* 24: 209-226.
- Cronan, C.S., R. April, R.J. Bartlett, P.R. Bloom, C.T. Driscoll, S.A. Gherini, G.S. Henderson... 1989. Aluminum toxicity in forests exposed to acidic deposition: The ALBIOS results. *Water, Air Soil Pollut.* 48: 181-192.
- Dougan, W.K., y A.L. Wilson. 1974. The adsorptiometric determination of aluminium in water. A comparison of some chromogenic reagents and development of an improved method. *Analyst*, 99: 413-430.
- Driscoll, C.T. 1984. A procedure for the fractionation of aqueous aluminum in dilute acidic waters. *Int. J. Environ. Analyt. Chem.*, 16: 267-283.
- Fernández de Ana Magan, F. Macías, C. Monterroso, A. Rodriguez y A. Gil. 1993. Comportamiento de algunas especies forestales en la escombrera de una mina de lignito. I Congreso Forestal Español. C.I.F. de Lourizán. Pontevedra.
- Godbol, D. L. 1994. Aluminum and Heavy metal stress: from the rhizosphere to the whole plant. Effects of Acid Rain on forest Processes, p 231-264. Wiley-Liss, Inc.
- Grunwald, C., L.R. Iverson y D.B. Szafoni. 1988. Abandoned mines in Illinois and North Dakota: Toward an understanding of revegetation problems. En: *Rehabilitating Damaged Ecosystems*, J. Cairn Jr. (ed), Vol. I, p. 39. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Monterroso, C., E. Alvarez y F. Macías. 1994. Speciation and solubility control of Al and Fe in minesoils solutions. *Sci. Tot. Environ.*, 158: 31-43.
- Moore, D.P.. 1974. Physiological effects of pH on roots. En "The Plant Root and its Environment", E.W. Carson (ed.), The University Press of Virginia, Charlottesville, VA.
- Noble, A.D. y M.E. Sumner. 1988. Calcium

- and Al interactions and soybean growth in nutrient solutions. *Comun. Soil Sci. Plant Anal.*, 19: 1119-1131.
- Pavan, M.A. y F.T. Bingham, 1982. Toxicity of aluminum to coffee seedlings grown in nutrient solution. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46: 993-997.
- Rayor, A.J. 1981. Effect of calcium concentration on growth and ion uptake in soybean plants in solution culture. *Z. Pflanzphysiol.*, 105: 59-64.
- Rendig, V.V. y H.M. Taylor. 1989. Principle of Soil-Plant Interrelationship, McGraw-Hill, New York.
- Romero, R. 1993. Comunicación personal.
- Sucoff, E.I., J.D. Joslin y F.C. Thornton. 1989. Citado en Cronan *et al.*, 1989.
- Sverdrup, H. y P. Warfringe. 1992. A model for impact of soil solution Ca: Al ratio, soil moisture and temperature on tree base cation uptake. *Water, Air Soil Pollut.*, 61: 365-383.
-