Boletín de la Sociedad Española de la Ciencia del Suelo, (Nº 2.), pp. 25-35

PROCESOS BIOGEOQUÍMICOS EN SUELOS DE MINA CON PRESENCIA DE SULFUROS: II. FORMAS Y DINÁMICA DEL Al

E. ALVAREZ RODRÍGUEZ, C. MONTERROSO MARTÍNEZ y F. MACÍAS VÁZQUEZ

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

Abstract: The geochemical processes influencing the aluminium mobilization and inmobilization processes in mine soils are discussed. With this aim, various free Al fractions (exchangeable, organically bound and amorphous complexes) were analysed. These solid fractions were related to the solution Al forms and contents and to other soil properties (pH, sulphides, organic matter, CEC, and composition of the soil solution). The study was carried out on 11 reclaimed minesoils from the As Pontes coal mine dump (NW Spain), covering a wide range of physico-chemical conditions. Free Al content (extracted by oxalate, Al_o) ranged between 2.2 and 111.2 $cmol_c\ kg^{-1}$ and the solution concentrations of Al varied between <0.1 and 319.2 mg l^{-1}. The results showed that the spoil nature (mostly carbonaceous clays and slates differing in sulphide content) and the reclamation tasks undertaken (topsoiling, liming with fly ash) determined the forms and contents of Al in the solid phase as well as in the soil solution and also its distribution between the solid and liquid phases.

Key words: Minesoils, sulphide oxidation, aluminium, acidity, reclamation

Resumen. Se discuten los procesos geoquímicos que afectan a la movilización e inmovilización del Al en suelos de mina. Para ello se han analizado las distintas fracciones de Al libre del suelo (cambiable, complejos orgánicos y complejos de baja cristalinidad) y se han relacionado con el contenido y formas de este elemento en la disolución y otras propiedades del suelo (pH, sulfuros, materia orgánica, CIC y composición de la disolución del suelo). El estudio se realizó en 11 suelos restaurados que cubren toda la variedad de condiciones físico-químicas existentes en las escombreras de la mina de lignitos de As Pontes (La Coruña, NW de España) debida al tipo de material y técnica de restauración seguida. El contenido de Al extraído con oxalato (Alo) varia entre 2.2 y 111.2 $cmol_c\ Kg^{-1}$ y la concetración de Al en disolución entre <0.1 y 319.2 mg l^{-1}. Los resultados muestran que la naturaleza del estéril (arcillas carbonosas y pizarras con niveles variables de sulfuros) y las tareas de restauración realizadas (adición de tierra vegetal, neutralización con ceniza, ...) determinan el contenido y formas de este elemento tanto en la fracción sólida como en la fracción líquida del suelo y su distribución entre ambas fases.

Palabras clave: Suelos de mina, oxidación de sulfuros, aluminio, acidez, restauración

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los procesos naturales que puede provocar una mayor acidificación de los suelos es la oxidación de los sulfuros expuestos a la intemperie a consecuencia de explotaciones mineras. La elevada acidez generada durante este proceso puede actuar como un agente de alteración, favoreciendo la disolución de otros componentes del suelo y aumentando, por tan-

to, las concentraciones iónicas en la disolución del suelo y aguas de drenaje. El efecto de bajos valores de pH sobre la alteración mineral ha sido ampliamente investigado y existe una gran variedad de trabajos de evaluación de los mecanismos y velocidad de alteración de silicatos (Colman y Dethier, 1986). Un resultado común de todos estos procesos es la liberación de muchos elementos de la fase sólida a la disolución del suelo y un efecto especialmente crítico es la posible movilización de grandes cantidades de Al y, en menor medida, de Fe, Mn y otros metales (Rogowski *et al.*, 1977; Caruccio y Geidel, 1978; Nordstrom, 1982; Karathanasis *et al.*, 1988; Pérez y Calvo, 1992, ...). 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.* 1990; Godbol, 1994, entre otros), por lo que este proceso puede tener una implicación directa sobre el éxito de la revegetación de los suelos de mina.

Por otra parte, el Al disuelto puede ser nuevamente retenido en distintas formas cristalina y no cristalinas que, junto con los compuestos de Fe, tienen una gran influencia sobre numerosas propiedades del suelo y son componentes importantes de los sistemas tampón del suelo e indicadores sensibles de los distintos ambientes edafogenéticos (Ulrich, 1986, Schwertmann, 1985...)

En la Mina Puentes (La Coruña, NW España) existe un gran variedad de suelos construídos con materiales con distintos grados de alteración y características físico-químicas y un clima templado y lluvioso (temperatura y precipitación medias anuales de 11.6° C y 1684 mm, respectivamente) que favorece los procesos de alteración mineral y lixiviación. La presencia de piritas biogénicas en las arcillas carbonosas y geológicas en las pizarras del entorno de la cuenca y la rápida acidificación que sufren durante el proceso de construcción de los suelos de mina provocan frecuentemente la disolución de grandes cantidades de Al (Monterroso et al., 1994). Estas condiciones permiten realizar un estudio de la biogeoquímica de este elemento en un amplio rango de ambientes. En este trabajo se estudian las distintas fracciones de Al en la fase sólida y en la disolución del suelo, se analizan los mecanismos de movilización y retención y se relacionan con algunas propiedades de estos suelos.

2. MATERIAL Y MÉTODOS

El estudio se llevó a cabo en las escombreras de la mina lignitos de As Pontes (La Coruña), en actual proceso de restauración ambiental. Los estériles son muy heterogéneos y están formados principalmente por sedimentos terciarios y pizarras, con contenidos variables de pirita. Las tareas de restauración incluyen el acondicionamiento inicial del sustrato, con la aplicación de diferentes dosis de caliza o cenizas derivadas de la combustión de lignito cuando es necesario y/o a la cubrición del estéril con una capa de tierra vegetal, fertilización química y/o orgánica y posterior revegetación (Val Caballero *et al.*, 1988).

En el área de restauración se seleccionaron 11 parcelas de estudio en función de la edad, naturaleza del estéril, tareas de restauración realizadas y vegetación establecida, de modo que cubrieran toda la variedad de condiciones físico-químicas existente en los suelos de las escombreras de la mina. Aunque el material de escombrado es muy heterogéneo se reconoce en cada suelo la dominancia de alguno de los materiales: horizontes Ah de los suelos de la zona (tierra vegetal, TV), ceniza de la combustión del carbón (Cz), arcillas carbonosas ricas 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 del material dominante, principalmente su contenido en sulfuros y el grado de oxidación alcanzado, determinan las condiciones físico-

químicas de los suelos de estudio. Los suelos sobre materiales originalmente ricos en sulfuros (AC y Pz-1), que ocupan las áreas más antigüas de la escombrera, presentan las condiciones de acidez más extrema (pH<4, frecuentemente pH<3). Las condiciones ácido-base del suelo mejoran progresivamente desde las áreas más antiguas hasta las más recientes, cubriéndose un amplio intervalo de pH (desde 2.8 hasta 8.5). El contenido de materia orgánica es generalmente bajo y sólo se encuentran niveles comparables a los de los suelos naturales de la zona en las áreas restauradas con tierra vegetal. Asímismo, la CIC es baja en toda la escombrera, con valores más frecuentes entre 2 y 10 $cmol_c kg^{-1}$, lo que se relaciona principalmente con la naturaleza de la fracción arcilla (dominada por arcillas de baja carga, fundamentalmente filosilicatos 1:1 y micas). Las respuestas al NaF son negativas (pH_{NaF}<9.4) en arcillas carbonosas y pizarras, mientras que son moderadamente positivas a positivas (9.4<pH_{NaF}<11) en cenizas y tierra vegetal. El SO_4^{2-} es el anion dominante en la disolución del suelo y Ca y Mg los cationes básicos mayoritarios, con concentraciones de hasta 3200, 580 y 160 mg l^{-1}, respectivamente.

En la disolución del suelo, obtenida por desplazamiento en columna (Adams, 1974) y filtrada por 0.45 µm, se determinó la concentración de Al total (Al_{Tl}) por colorimetría (Dougan y Wilson, 1974). La especiación del Al acuoso se realizó según el método propuesto por Driscoll (1984) y la distribución en especies inorgánicas (Al^{3+} y monómeros de Al ligado a F^-, SO_4^{2-} y OH^-) fue realizada por cálculo mediante el programa SOLMINEQ-88 (Kharaka, 1989). En la fracción de suelo <2mm se analizaron distintas fracciones de Al por extracciones selectivas: con KCl 1N (Lin y Colleman, 1967) para la fracción cambiable (Alk), pirofosfato sódico (Bascomb, 1968) para la fracción ligada a la materia orgánica (Alp) y oxalato amónico/ácido oxálico a pH=3 (Blackmore,1978) para las formas de baja cristalinidad (Alo). Las fracciones inorgánicas de baja cristalinidad se estimaron por diferencia entre el Al extraído con oxalato y pirofosfato (Alop=Alo-Alp).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Contenido y formas de Al libre en el suelo

El contendo y fraccionamiento de aluminio «libre» (no ligado a silicatos) en el suelo varía ampliamente en función de la naturaleza del material escombrado. En la Figura 1 se presentan las áreas de pH-Alo que ocupan los suelos de la escombrera en función del tipo de material dominante y se sintetiza la distribución en especies típica de cada uno de ellos.

El Alo presenta un rango de variación entre 2.2 $cmo_c kg^{-1}$ y 111.2 $cmo_c kg^{-1}$, con valores medios entre 10.0 y 64.5 $cmo_c kg^{-1}$ según el material. Los menores contenidos aparecen asociados a las pizarras y arcillas carbonosas (en general <30 $cmo_c kg^{-1}$), correspondiendo los niveles más altos a cenizas (en general >60 $cmo_c kg^{-1}$). Los bajos valores existentes en las pizarras y arcillas carbonosas podrían relacionarse con el grado de alteración incipiente que presentan estos materiales, mientras que las cenizas proceden de un proceso de combustión del lignito a elevadas temperaturas que, posiblemente, han provocado una destrucción de la estructura mineral original, seguida de una neoformación de óxidos de Al y aluminosilicatos de baja cristalinidad. Valores próximos a los de las cenizas han sido encontrados en la tierra vegetal, heredando una característica propia de los suelos naturales de la zona, que suelen presentar altos niveles de aluminio en formas reactivas (complejos organoalumínicos y compuestos de bajo grado de orden como halloysitas esferoidales, imogolitas, etc.) (Macías y Calvo de Anta, 1992).

El Al ligado a la materia orgánica (Alp) varía entre 2.2 y 72.3 $cmo_c kg^{-1}$, con valores medios por material entre 6.7 $cmo_c kg^{-1}$ y 42.3 $cmo_c kg^{-1}$. Estos complejos organoalumínicos suponen en pizarras y cenizas una proporción muy escasa de los complejos no cristalinos de Al, mientras que representan una parte muy importante de los mismos en arcilla carbonosa y tierra vegetal (entre un 52 y un 72 %, en

valores medios). Estas diferencias entre materiales se relacionan directamente con el contenido de materia orgánica presente, más elevado en estos últimos materiales.

Finalmente, el Al de cambio (Alk) representa una proporción relativamente pequeña de la reserva de Al potencialmente reactivo. El contenido de Alk presenta una elevada correlación con el pH ($r=0.72$, $p<0.01$) y oscila generalmente entre 0.1 y 4 $cmol_c kg^{-1}$, si bien aproximadamente el 50% de las muestras presentan concentraciones inferiores a 1 $cmol_c kg^{-1}$. Estos valores pueden considerarse bajos si se comparan con los de suelos naturales de la zona desarrollados sobre pizarras, que varían entre 2.6 y 12.5 $cmol_c kg^{-1}$, con un valor medio de 5.3 (Calvo de Anta *et al.*, 1992). Por otra parte, el porcentaje de saturación de Al en el complejo de cambio es muy variable y, en este caso, no se puede establecer una relación directa con el pH sino que, dependiendo del tipo de material, se observan diferentes tendencias (Fig. 2). Así, mientras que la mayoría de las muestras de tierra vegetal (TV), con pH<5, presentan carácter álico (%Al>60% en el complejo de cambio) al igual que lo que ocurre en los suelos naturales de la zona, los suelos de la escombrera construídos con las pizarras más ácidas (Pz-1, pH<4.5) raramente superan el 40%, lo que se justifica por la fuerte acidolisis existente que lleva al Al a formas solubles y, por tanto, movilizables.

A pesar de la gran heterogeneidad de los suelos, se ha obtenido una elevada correlación

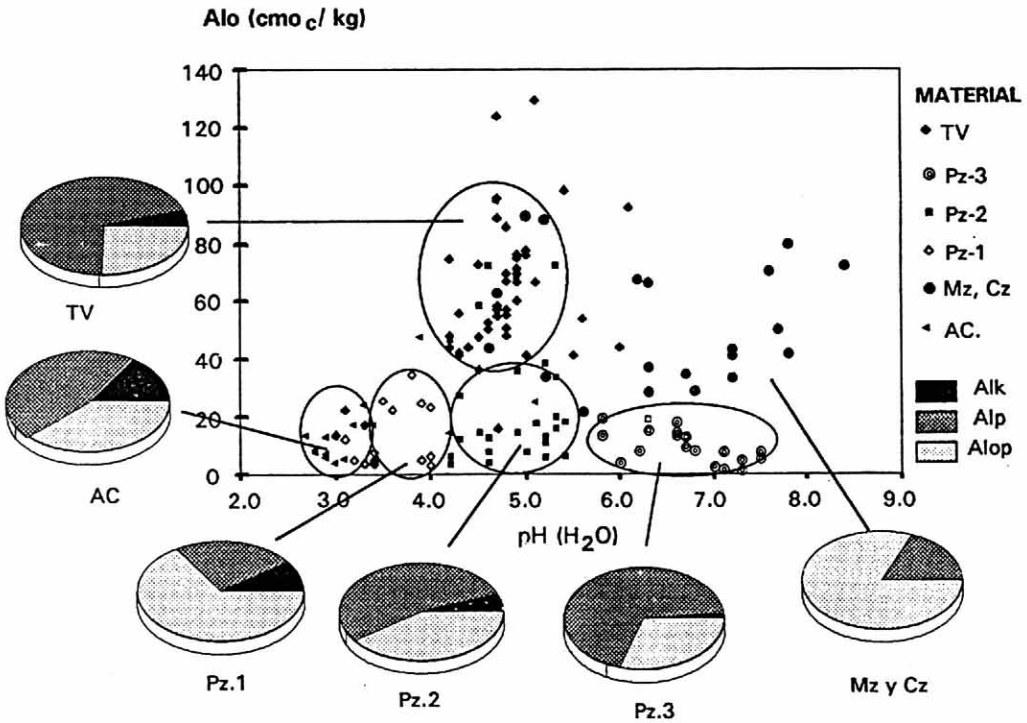

Figura. 1. Contenido de Alo y fraccionamiento característico del suelo en función del tipo de material dominante. (Alk = cambiable, Alp = complejos orgánicos, Alop = complejos inorgánicos de baja cristalinidad).

entre el contenido de Alo y la reactividad al NaF (r=0.74, p<0.001). A partir de esta relación se observa que los materiales con contenidos en Alo inferiores a 25 cmo_c Kg^{-1}, lo que incluye fundamentalmente pizarras, no presentan reactividad al NaF (pHNaF<9.4), mientras que la respuesta es casi siempre positiva cuando Alo>50 $cmol_c$ Kg^{-1}, lo que incluye fundamentalmente tierra vegetal y cenizas (Fig. 3).

3.2. Contenido y formas de Al en la disolución del suelo

La concentración de Al disuelto está condicionada por el pH del medio, influenciado a su vez por los procesos de oxidación de sulfuros, habiéndose obtenido un coeficiente de correlación pH-logAl_{TF} de r = -0.87. El rango de concentración de Al obtenido varía ampliamente, entre 0.01 y 319 mgl^{-1}.

La especiación del aluminio disuelto ha mostrado que en su mayor parte se encuentra en forma reactiva (Al_R), en particular 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, en los ambientes de acidez más extrema (pH < 3.5) generados en los suelos más ricos en sulfuros, 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 µmol l^{-1} y de hasta 4000 µmol l^{-1}. En estas condiciones le sigue en importancia el Al^{3+}, con actividades generalmente superiores a 200 µmol l^{-1}, y tienen una escasa representación los monómeros ligados al fluor (Al-F). Estos resultados son similares a los

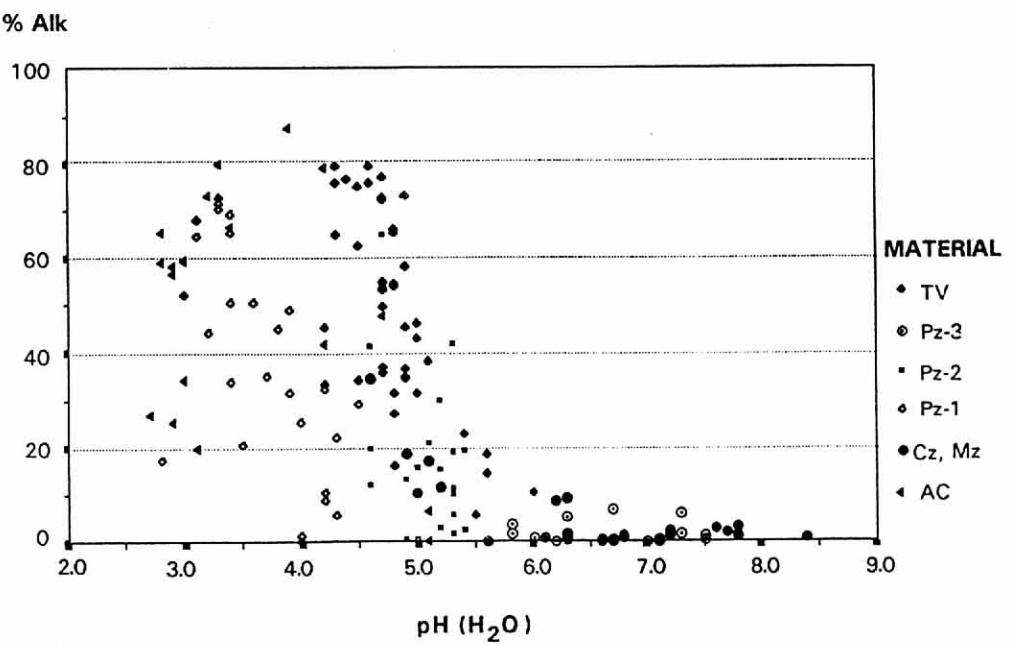

Figura 2. Relación entre la saturación de Al en el complejo de cambio (%Alk) y pH del suelo según los distintos materiales dominantes en los suelos de las escombreras de la Mina Puentes.

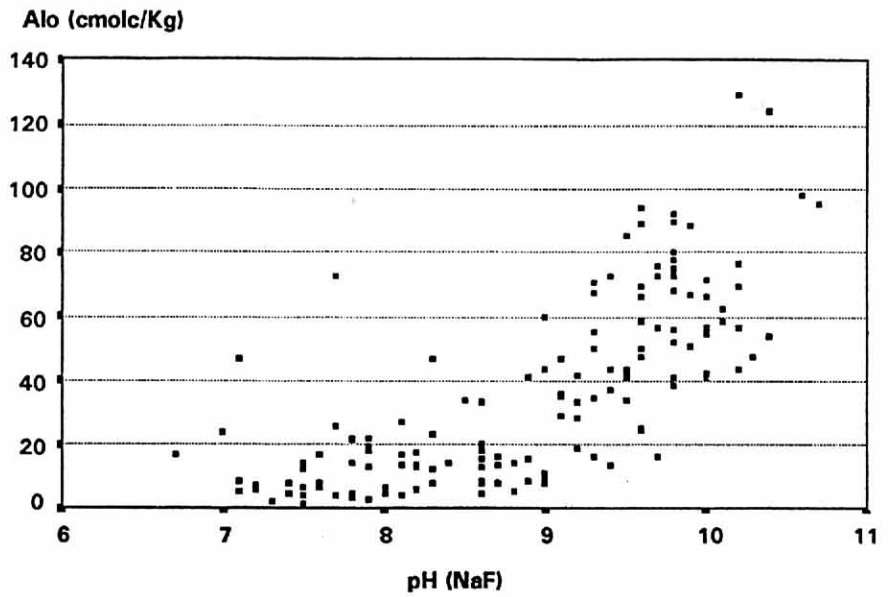

Figura 3.: Relación entre el Al extraído con oxalato ácido y reactividad al NaF en los suelos de las escombreras de la Mina Puentes.

encontrados en otras áreas de mineralizaciones de sulfuros (Alvarez *et al.*, 1993). El dominio de los complejos Al-SO_4 a pH<4 se explica por varias causas: la hidrólisis de Al no es significativa en condiciones de acidez tan elevada y la concentración de aluminio es tan alta en relación al F que este anión es agotado rápidamente, el SO_4^{2-} se convierte, por tanto, en el ligando dominante de la disolución debido a su elevada concentración. A medida que aumenta el pH de la disolución, desciende 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 formas hidroxiladas (Al-OH), en detrimento de Al^{3+} y Al-SO_4. Por encima de pH 5.5, los monómeros hidroxilados se hacen dominantes y son las únicas formas presentes a pH > 6.5 (Monterroso *et al.* 1994) (Fig. 4).

3.3. Estabilidad mineral

El estudio de los índices de saturación para distintos minerales de Al (gibbsita, caolinita, alúmina amorfa $Al(OH)_{3am}$, jurbanita y alunita) ha puesto de manifiesto que en función de la acidez del medio se pueden encontrar diferentes fases minerales estables. A valores de pH<4 el sistema está fuertemente insaturado con respecto a gibbsita, caolinita y alunita y en equilibrio con un sulfato básico tipo jurbanita. En el intervalo de pH entre 4 y 5 se observa un equilibrio compartido por un $Al(OH)_3$ de baja cristalinidad y jurbanita. A valores de pH>5, la única fase en equilibrio parece ser $Al(OH)_3$ de baja cristalinidad, apare sobresaturada para

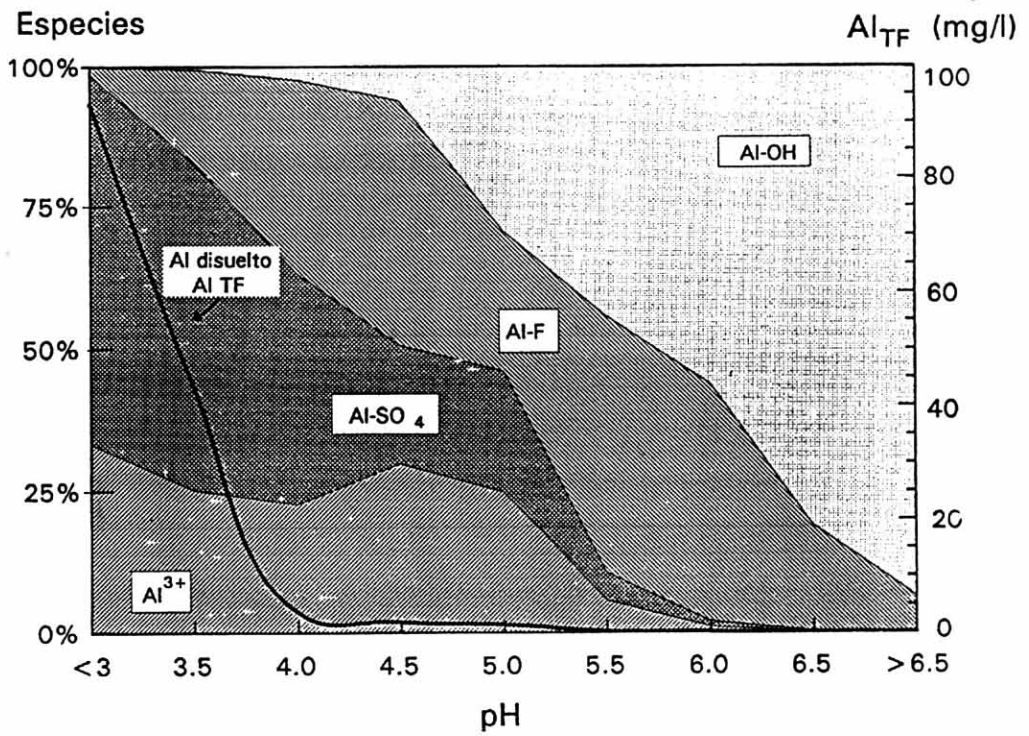

Figura 4. Concentración y distribución relativa de especies de aluminio en la disolución de lo suelos de las escombreras de la Mina Puentes: valores medios según el intervalo de pH.

caolinita y gibbsita e insaturada para jurbanita, siendo la caolinita el mineral más estable (Monterroso *et al.*, 1994).

3.4. Procesos de movilización y retención de Al en el suelo

El contenido de Al libre en el suelo y disuelto en la disolución, así como su distribución en especies, pone de manifiesto que los procesos de movilización y retención de este elemento en los distintos suelos de la escombrera dependen ampliamente de la naturaleza de los materiales dominantes en cada caso y las condiciones geoquímicas recientes generadas en la superficie de la escombrera, principalmente condiciones de acidez y concentraciones iónicas de la disolución del suelo.

De forma general, la liberación del Al a la disolución del suelo puede responder a la intervención de distintos mecanismos, como la alteración de silicatos, disolución de hidróxidos, formación de complejos organoalumínicos solubles o intercambio catiónico, en función de las características del suelo. Recíprocamente, el Al liberado puede ser de nuevo retenido en el suelo, por precipitación como fases de baja cristalinidad, por complejación orgánica o por intercambio catiónico, o simplemente puede abandonar el sistema por lavado.

En los suelos construídos con estériles frescos sin alterar, con bajos contenidos en óxidos libres (Alo) y baja capacidad de cambio, cabe esperar que la alteración de silicatos sea la fuente principal de Al a la disolución. La elevada correlación encontrada entre Al y Si disuel-

tos ($r = 0.82$, $p<0.001$), así como con otros posibles productos de alteración de silicatos (Ca y Mg, principalmente), apoyan la idea de que este mecanismo es el de mayor importancia en el aporte de Al a la disolución.

En los suelos construídos con estériles ricos en sulfuros, la alteración mineral inducida por la acidez ha dado lugar a elevadas concentraciones de Si (hasta 130 mg l^{-1}) y Al (hasta 319 mg l^{-1}). El fraccionamiento del Al en la fase sólida indica que los procesos de retención de Al en el suelo en estas condiciones son escasos por varias razones:

a) A pesar de las elevadas concentraciones de Al disuelto y los bajos valores de pH la saturación de Al en el complejo de cambio es relativamente baja debido, principalmente, a que la alteración mineral en estos medios ha dado lugar a la liberación de elevadas cantidades de Ca y Mg que pueden competir con el Al por las posiciones de cambio. El efecto de esta competición se refleja en la elevada correlación obtenida entre la saturación de Al en el complejo de cambio y la relación molar (Ca+Mg)/Al (Fig. 5).

b) Al mismo tiempo, la complejación orgánica es poco significativa, lo que se refleja en la ausencia de complejos órganoalumínicos en la disolución del suelo y el escaso contenido de Alp. Esta baja complejación orgánica se debe tanto a la escasez de materia orgánica como a los bajos valores de pH que la inhiben.

c) Por último, las condiciones de elevada acidez impiden la precipitación de Al en formas hidroxiladas y otras fases minerales secundarias de Al; únicamente un mineral tipo jurbanita o alunita amorfa podría estar involucrado en el control de la concentración del aluminio en disolución.

Las altas concentraciones de silicio encon-

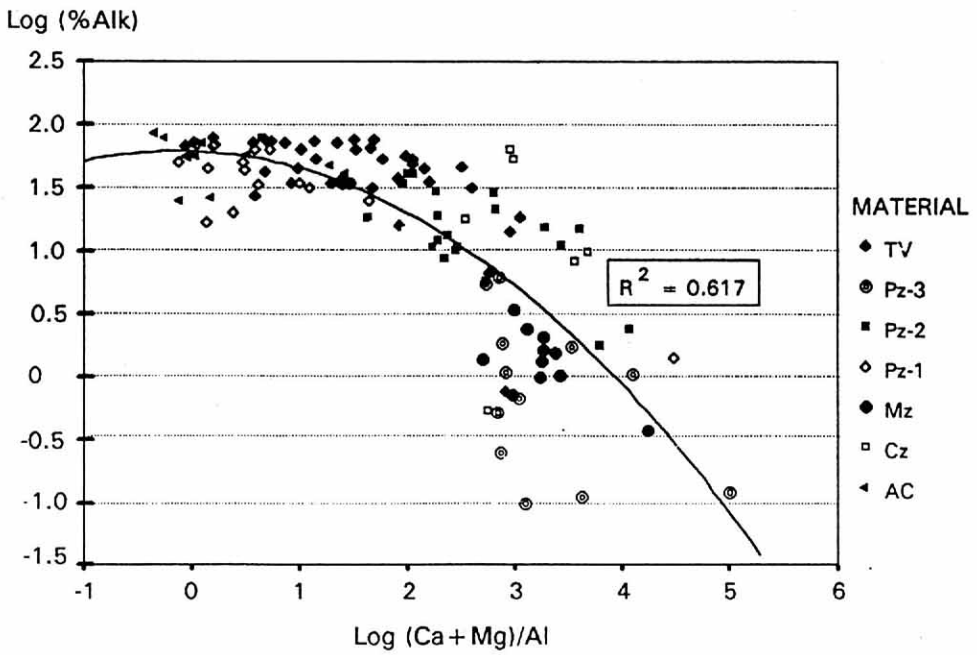

Figura 5. Relación entre la saturación de Al en el complejo de cambio (%Alk) y la relación molar (Ca+Mg)/Al en la disolución del suelo.

tradas en la disolución del suelo pueden estar indicando una elevada velocidad de alteración mineral y, aunque es difícil determinar su cinética en condiciones de campo, se ha visto que depende en gran medida de la actividad de los iones hidrógeno y de algunos ligandos. El H^+ ataca los minerales y ligandos como SO_4^{2-} aceleran el proceso (Schnoor y Stumm, 1986). Estas condiciones, de elevada acidez y altas concentraciones de SO_4^{2-}, se dan en los suelos construídos con estériles ricos en sulfuros, que serían los medios con mayor velocidad de alteración, lo que, junto a la escasa importancia de mecanismos de retención de Al existentes, justifica la presencia de concentraciones anormalmente elevadas de Al y su disponibilidad para intervenir en reacciones biológicas y/o para ser eliminado en las aguas de drenaje.

En los suelos restaurados con tierra vegetal la movilidad del Al parece estar fuertemente limitada a pesar de la acidez de algunos de ellos. La elevada saturación de Al en el complejo de cambio y el dominio de las formas organoalumínicas en el suelo (Alp) indican que el intercambio catiónico y la complejación orgánica son los mecanismos de retención de Al dominantes en estos suelos.

3.5. Rangos tampón

Los suelos con estériles ricos en sulfuros presentan un pH en agua normalmente entre 2.8 y 4.0, existiendo diferencias significativas entre los dos tipos de estériles que integran este grupo, AC y Pz-1. Mientras las primeras se sitúan preferentemente entre 2.8 y 3.2, lo que puede corresponder al rango tampón del Fe definido por Ulrich (1986), las segundas están nolmalmente comprendidas entre 3.2 y 4.0, lo que corresponde al rango tampón Al/Fe definido por Ulrich (1986).

En los suelos restaurados con el aporte de tierra vegetal, existe una clara relación entre el incremento de la saturación del complejo de cambio en Al y el descenso de pH, obteniéndose a pH=4.5 saturaciones próximas al 80%. En estos suelos está en funcionamiento el mecanismo tampón ligado al Al (Al cambiable-Al amorfo, con la intervención de formas reactivas como complejos organoalumínicos o filosilicatos 1:1 de bajo grado de orden) que impiden que el pH descienda por debajo de 4, concordando con lo que sucede en los suelos naturales de la zona. La existencia de este proceso de amortiguación se pone de manifiesto por la presencia de monómeros hidroxilados de Al en la disolución y el control de la solubilidad del Al^{3+} por parte del $Al(OH)_3$ de baja cristalinidad y un hidroxisulfato de Al, con el predominio de uno u otro según el pH.

A pesar de que la mayor parte de los suelos más afectados por la oxidación de sulfuros se encuentran relativamente tamponizados por distintos minerales de la arcilla y minerales secundarios del Fe (rangos tampón Fe/Al o Fe según Ulrich, 1986), se ha visto que puntualmente el pH de la disolución alcanza valores anormalmente bajos (<2.5, incluso <2). Esta gran acidez únicamente puede deberse a una oxidación tan rápida de los sulfuros que no permita el funcionamiento de los mecanismos tampón del sistema, de reacción más lenta. La entrada masiva de H^+ a la disolución y la caída drástica del pH observada en numerosos casos parece estar justificada por las condiciones generadas durante la oxidación (pH<4 y Eh>500 mv) que favorecen la presencia de Fe^{3+} en disolución, lo que permite que la oxidación prospere por medio de este ion, proceso mucho más rápido y acidificante que la oxidación por medio de O_2 molecular. En estos suelos, además, ha sido constatada la presencia de *Thibacillus ferroxidans*, bacteria que asegura la catalización del proceso.

4. CONCLUSIONES

La naturaleza del estéril, principalmente su contenido en sulfuros, y las tareas de restauración realizadas posteriormente, principalmente la adición de tierra vegetal y ceniza, introducen

importantes diferencias en las condiciones biogeoquímicas generadas en los distintos suelos de la escombrera de la Mina Puentes (La Coruña, España). Las condiciones de acidez y las concentraciones iónicas de la disolución del suelo son los factores que mayor influencia tienen sobre los procesos de movilización e inmovilización del Al

La elevada acidez generada en los suelos construídos con estériles ricos en sulfuros (arcillas carbonosas y algunas pizarras) ha provocado la liberación de elevadas cantidades de Al a través del proceso alteración de los minerales acompañantes. En estos suelos se han obtenido bajos contenidos de Alk, Alp y Alo y elevadas concentraciones de Al en disolución, lo que se relaciona con una liberación rápida de este elemento a la disolución (principalmente a través de la alteración de silicatos) y la escasez de mecanismos de retención (intercambio catiónico, complejación orgánica o precipitación inorgánica) existentes en estas condiciones, lo que puede provocar riesgos elevados de toxicidad por Al.

El intercambio catiónico y la complejación orgánica son los principales mecanismos de retención de Al en los suelos restaurados con tierra vegetal, dando lugar a bajas concentraciones de este elemento en la disolución.

Los bajos contenidos de óxidos libres de Al en los suelos construídos únicamente con pizarras exentas de sulfuros y su baja concentración en la disolución indican la escasa alteración de estos materiales y el carácter incipiente de los procesos edafogeoquímicos.

AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo forma parte del Proyecto *Seguimiento del comportamiento y evolución de una escombrera de estériles de minería de carbón en proceso de Restauración Ambiental.* Proyecto ACE 8991ES O3K1 (1990-1993), financiado por la Dirección General de Medio Ambiente de la Comunidad Europea. Los autores agradecen a los Departamentos de Química y Restauración de Terrenos de ENDESA su colaboración en los trabajos de campo y laboratorio.

REFERENCIAS

ADAMS, F. (1974): Soil solution. En: *The plant root and its enviroment*, Carson E.W. (ed.). University of Virginia Press, Charlottesville, VA.

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., D.G. EDWARDS, C.J. ASHER Y F.P.C. BLAMEY. (1986): Relationships beetween root length of soybean and calculated activities of aluminum monomers in nutrient solution. *Soil Sci. Soc. Am. J., 50: 959-962.*

ALVAREZ, E, A. PÉREZ, Y R. CALVO. (1993): Aluminium speciation in surface waters and soil solutions in areas of sulphide mineralization in Galicia (NW spain). *Sci. Total Environ., 133: 17-37.*

BASCOMB, C. L. (1968): Distribution of pyrophosphate extractable iron and organic carbon in soils of various groups. *J. Soil Sci., 19: 251-268.*

BLACKMORE, L.C. (1978): Exchange complex dominated by amorphous material (ECDAM). En: *The Andisol Proposal*, G.D. Smith (ed). Nueva Zelanda.

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.*

CALVO DE ANTA, R., F. MACÍAS VÁZQUEZ Y A. RIVEIRO CRUZ. (1992): *Aptitud agronómica de los suelos de la provincia de La Coruña (cultivos, pinos, robles, eucaliptos y castaños)* (Mapa escala 1:200.000). Diputación Provincial de La Coruña (ed). La Coruña.

CARUCCIO, F.T. Y G. GEIDEL. (1978): Geochemical factors affecting coal mine drainage quality. En: *Reclamation of dractically disturbed lands, pp. 129-148.* F.W. Schaller y P. Sutton (ed). ASA-CSSA-SSSA. Madison, Wisconsin. USA.

COLMAN, S.M. Y D.P. DETHIER (ed). (1986): *Rates of Chemical Weathering of Rocks and Minerals.* Academic Press, New York.

DOUGAN, W.K., Y A.L. WILSON. (1974): The adsorptiomertric 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.*

GODBOLD, D.L. (1994): Aluminum and heavy metal stress: from the rhizosphere to the whole plant. En: *Efects of Acid Rain of Forest Processes, pp. 231-264.* Wiley-Liss, Inc.

KARATHANASIS, A.D., V.P. EVANGELOU Y J.L THOMPSON. (1988): Aluminium and Iron equilibria in soil solutions and0 surface waters of acid mine watersheds. *J. Environ. Qual., 17: 534-543*

KHARAKA, Y.K., D. GUNTER, A. AGGARWAL, E.H. PERKINS Y D. DEBRAAL. (1989): SOLMINEQ-88: *A Computer Program for Geochemical Modeling of Water-Rock Interactions.* Mento Park, California.

LIN, C. Y N.T. COLEMAN. (1967): The measurement of exchangeable aluminum in soils and clays. *Soil Sci. Soc. Am. Proc., 24: 444-446.*

MACÍAS, F. Y R. CALVO. (1992): *Suelos de la provincia de la Coruña* (Mapa escala 1:200.000). Diputación Provincial de La Coruña (ed.), La Coruña.

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.*

NORDSTROM, D.K. (1982): The effect of sulphate 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.*

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.*

PÉREZ OTERO, A. Y R. CALVO DE ANTA. (1992): Soil pollution in copper sulphide mining areas in Galicia (NW Spain). *Soil Technology, 5: 271-281.*

ROGOWSKI, A.S., H.B. PIONKE Y J.G. BROYAN. (1977): Modeling the impact of strip mining and reclamation processes on quality and quantity of water in mined areas: A review. *J. Environ. Qual. 6: 237-244.*

SCHNOOR, J.L. Y W. STUMM. (1986): The role of chemical weathering in the neutralization of acidic deposition. *Schweiz. Z. Hydrol., 48: 171-195.*

SCHWERTMANN, U. (1988): Ocurrence and formation of iron oxides in various pedoenvironments. En *Iron in soils and clay minerals,* J.W. Stucki, B.A. Goodman & U. Schwertmann (eds). Reidel, Dordrecht, The Nederlands.

SUCOFF, E.I., F.C. THORNTON, Y J.D. JOSLIN. (1990): Sensivity of tree seedings to aluminium: I. Honeylocust. *J. Envir. Qual., 19: 163-171.*

ULRICH, B. (1986): Natural and anthropogenic components of soil acidification. *Z. Pflanzenernähr Bodenkd, 149: 702-717.*

VAL CABALLERO, C, A. GARCÍA OLAIZOLA Y A. GIL BUENO. (1988): Restauración de la escombrera de la Mina Puentes. *VIII Congreso Internacional de Minería y Metalurgia,* Oviedo.