



TESIS DE DOCTORADO

**ESTÉRILES PIRÍTICOS DE MINA: EVALUACIÓN  
DE DISTINTAS TÉCNICAS DE RESTAURACIÓN Y  
ESTUDIO COMPARATIVO DEL POTENCIAL DE  
ADSORCIÓN DE CONTAMINANTES**

Ivana María Rivas Pérez

ESCUELA DE DOCTORADO INTERNACIONAL DE LA UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

PROGRAMA DE DOCTORADO EN MEDIOAMBIENTE Y RECURSOS NATURALES

LUGO

AÑO 2020





## DECLARACIÓN DEL AUTOR DE LA TESIS

**Estériles piríticos de mina: Evaluación de distintas técnicas de restauración y estudio comparativo del potencial de adsorción de contaminantes**

Dña. Ivana María Rivas Pérez

*Presento mi tesis, siguiendo el procedimiento adecuado al Reglamento, y declaro que:*

- 1) *La tesis abarca los resultados de la elaboración de mi trabajo.*
- 2) *En su caso, en la tesis se hace referencia a las colaboraciones que tuvo este trabajo.*
- 3) *La tesis es la versión definitiva presentada para su defensa y coincide con la versión enviada en formato electrónico.*
- 4) *Confirmando que la tesis no incurre en ningún tipo de plagio de otros autores ni de trabajos presentados por mí para la obtención de otros títulos.*

*En Lugo, 28 de diciembre de 2020.*

Fdo.....



## AUTORIZACIÓN DEL DIRECTOR / TUTOR DE LA TESIS

**Estériles piríticos de mina: Evaluación de distintas técnicas de restauración y estudio comparativo del potencial de adsorción de contaminantes**

D<sup>a</sup>. Esperanza Álvarez Rodríguez  
D<sup>a</sup>. María Josefa Fernández Sanjurjo  
D<sup>a</sup>. María del Carmen Monterroso Martínez

INFORMAN:

Que la presente tesis, se corresponde con el trabajo realizado por D<sup>a</sup>. Ivana María Rivas Pérez, bajo nuestra dirección, y autorizamos su presentación, considerando que reúne los requisitos exigidos en el Reglamento de Estudios de Doctorado de la USC, y que como directoras de esta no incurre en las causas de abstención establecidas en la Ley 40/2015.

De acuerdo con lo indicado en el Reglamento de Estudios de Doctorado, declaran también que la presente tesis doctoral es idónea para ser defendida en base a la modalidad de Monográfica con reproducción de publicaciones, en los que la participación de la doctoranda fue decisiva para su elaboración y las publicaciones se ajustan al Plan de Investigación.

En Lugo, 28 de Diciembre de 2020



## AGRADECIMIENTOS

Muchas veces, en la vida, los acontecimientos no se desarrollan de la forma en la que lo habías planeado, aparecen nuevas variables que modifican la trayectoria planificada, en ocasiones haciendo que incluso se modifique el destino y en otras haciendo que lo alcances en un periodo más largo de lo estimado. Estas variables no siempre han de ser vistas como negativas, puesto que siempre aprendes nuevos conocimientos, valores, experiencias y descubres a gente maravillosa por el camino.

Esta tesis se ha conseguido bajo muchas de esas variables y por el camino me ha aportado muchos conocimientos, poder compartir experiencias y momentos con mucha de esa gente maravillosa a la que tengo que dedicar por lo menos unas líneas para demostrar todo mi agradecimiento.

A mis directoras, Esperanza, María y Carmela por haberme abierto las puertas a trabajar con ellas, por todas esas horas dedicadas, todos esos momentos vividos y por haberme brindado su amistad. De forma especial a María y Espe por disfrutar desde esas primeras experiencias para mí, como fue la emoción de la primera publicación, hasta estar ahí dándome todo su cariño en los momentos más amargos.

Quiero tener unas líneas en exclusiva para Esperanza. Muchas gracias por todo Espe, por despertar mi interés por la Química del suelo, por tantas horas de dedicación, por ser mi soporte y apoyo, por tu calidez y amistad, muchas gracias.

A los coautores de las publicaciones, Avelino, Felipe, Remigio, Juan Carlos, Manuel Arias y Manuel Conde por todas sus aportaciones.

A Aníbal Gil Bueno y a Endesa por permitir la toma de muestra en las parcelas de la escombrera de As Pontes y por toda la información aportada.

A Soco por todos sus ánimos, cariños y preocupación, nunca faltaba una palabra de aliento ni un buen consejo, muchas gracias.

A Susi, por todas esas horas de laboratorio y de seminario que discurrían de una forma mucho más agradable gracias a tu presencia y ayuda.

A mi amigo brasileño, Gustavo, echo de menos nuestras charlas.

A todos os los que forman o formaron parte esa gran familia que es el Departamento de Edafología y Química Agrícola de la EPS que te acoge y te integra rápidamente.

A mis amigos y compañeros del CIFP Manuel Antonio de Vigo, Vero, Sonia, Inma, Edu, Antonio, muchas gracias por estar ahí en esta última etapa, ayudarme con alguna revisión que otra y darme soporte y ánimos en el instituto para que fuera capaz de compaginar ambas tareas.

A mis amigos Leticia, Santi, Jéssica, Verónica, Ana Belén y Almu entre otros, gracias por vuestro incondicional y gran apoyo, por darme aliento durante todos estos años y en estos últimos tiempos de pandemia por esas charlas telefónicas y video-llamadas reconfortantes.

A toda mi familia, mi hermana, mis primos, mis tíos que siempre están ahí, incondicionales en cualquier circunstancia.

A mis padres. A mi madre por ser la mejor, no hay nada más que decir, y a mi padre, que, aunque sé que no puedes leer estas líneas siento tu presencia y sé que sigues cuidando de mí.



# ÍNDICE

<b>RESUMEN</b> .....	<b>v</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>vii</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ix</b>
<b>1 INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
1.1 MINERÍA DE CARBÓN A CIELO ABIERTO. PROBLEMÁTICA AMBIENTAL.....	3
1.2 CONTEXTUALIZACIÓN HISTÓRICA DE LA MINA DE AS PONTES .....	5
1.3 CARACTERÍSTICAS DEL YACIMIENTO. ESCOMBRERA EXTERIOR.....	7
1.4 RESTAURACIÓN DE LA ESCOMBRERA EXTERIOR .....	10
1.5 TECHNOLES Y MINERÍA .....	13
1.6 EL ALUMINIO EN LOS SUELOS DE MINA .....	14
1.7 CONTAMINACIÓN POR ARSÉNICO .....	16
1.7.1 Factores que condicionan la movilidad del arsénico en el suelo .....	19
1.8 BIOADSORBENTES .....	24
<b>2 JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS</b> .....	<b>27</b>
2.1 JUSTIFICACIÓN.....	29
2.2 OBJETIVOS.....	31
<b>3 MATERIAL Y MÉTODOS</b> .....	<b>33</b>
3.1 RESTAURACIÓN DE LA ESCOMBRERA DE AS PONTES.....	35
3.1.1 Localización de la escombrera .....	35
3.1.2 Parcelas de estudio .....	36
3.1.3 Muestreo .....	39
3.1.4 Métodos .....	40
3.2 ESTUDIOS DE COMPETENCIA DE As(V)/P, As(V)/Cr(VI) POR LOS SITIOS DE ADSORCIÓN DE ESTÉRILES PIRÍTICOS, SUELOS Y RESIDUOS.....	43
3.2.1 Descripción de los materiales utilizados .....	43
3.2.2 Métodos .....	44

<b>4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>49</b>
4.1 EVOLUCIÓN DURANTE 20 AÑOS DE LAS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DE PARCELAS REFORESTADAS EN LA ESCOMBRERA DE LA MINA DE LIGNITO DE AS PONTES (A CORUÑA)	51
Resumen .....	53
1 Introducción .....	54
2 Material y métodos .....	56
3 Resultados .....	60
4 Discusión .....	68
5 Conclusiones .....	73
6 Referencias .....	74
4.2 FRACCIONAMIENTO Y ESPECIACIÓN DE ALUMINIO EN UNA ESCOMBRERA DE UNA MINA DE LIGNITO: VEINTE AÑOS DE EVOLUCIÓN.....	81
Resumen .....	83
1 Introducción .....	84
2 Material y métodos .....	85
3 Resultados .....	90
4 Discusión .....	98
5 Conclusiones .....	103
6 Referencias .....	104
4.3 EFICACIA DE DOS ESTRATEGIAS DE RESTAURACIÓN PARA MEJORAR LAS PROPIEDADES QUÍMICAS Y REDUCIR LA TOXICIDAD EN EL AI EN LA ESCOMBRERA DE UNA MINA DE LIGNITO EN UN PERIODO DE 20 AÑOS .....	111
Resumen .....	113
1 Introducción .....	113
2 Material y métodos .....	115
3 Resultados .....	121
4 Discusión .....	129
5 Conclusiones .....	134
6 Referencias .....	134
4.4 ADSORCIÓN COMPETITIVA DE AS(V) Y P EN EL MATERIAL PIRÍTICO, SUELOS Y OTROS MATERIALES RESIDUALES .....	139
Resumen .....	141

1	Introducción .....	141
2	Material y métodos .....	142
3	Resultados .....	146
4	Discusión .....	149
5	Conclusiones .....	152
6	Referencias.....	152
4.5	RETENCIÓN DE As(V)/Cr(VI) EN MATERIAL PIRÍTICO Y SUELOS SIN ENMENDAR Y ENMENDADOS CON RESIDUOS: EXPERIMENTOS COMPETITIVOS .....	157
	Resumen.....	159
1	Introducción .....	159
2	Material y métodos .....	161
3	Resultados y discusión.....	162
4	Conclusiones .....	175
5	Referencias.....	176
<b>5</b>	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>181</b>
<b>6</b>	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>187</b>



## RESUMEN

La presencia de materiales geológicos ricos en sulfuros metálicos, como la pirita, es el principal problema para la restauración de los espacios mineros a cielo abierto, como los generados durante la minería metálica o la de extracción de carbón. La oxidación de estos materiales provoca la acidificación intensa de suelos y aguas, y favorece la disolución de aluminio y otros elementos tóxicos. Por otra parte, los materiales piríticos pueden tener capacidad de retener contaminantes, como metales pesados y metaloides, y, por tanto, pueden ser útiles para evitar su transferencia al medio hídrico y a la cadena trófica. El estudio de esta doble vertiente es interesante, sobre todo cuando se realizan estrategias de restauración y/o descontaminación de zonas afectadas por metales y metaloides.

En este contexto, la presente tesis doctoral se planteó con los siguientes objetivos: a) estudiar, a largo plazo, la evolución edáfica y el riesgo de toxicidad por aluminio en una escombrera de mina con presencia de materiales piríticos, sometida a distintas estrategias de restauración, y b) evaluar la adsorción/desorción simultánea de As(V)/P y As(V)/Cr(VI), y la competencia entre ellos, en estériles piríticos, en comparación con suelos y otros materiales residuales.

Para evaluar la evolución edáfica a largo plazo, se seleccionaron 9 parcelas, construidas con distintas estrategias de restauración, en la escombrera exterior resultante de la explotación de lignito de As Pontes. Estas estrategias consistieron en la construcción de superficies finales a base de: a) materiales estériles sin pirita, previamente seleccionados, para su revegetación directa, b) materiales estériles seleccionados y aplicación posterior de tierra vegetal y c) materiales estériles sin seleccionar y aplicación posterior de tierra vegetal. Las parcelas fueron establecidas y muestreadas en 1992 y, para este estudio, se realizaron dos muestreos adicionales, en 2002 y 2012. En las muestras de suelo se realizaron determinaciones de los parámetros físico-químicos generales y fraccionamiento del Al, tanto en la fase sólida como en la líquida. Los resultados confirmaron que la selección de materiales estériles, con bajo contenido pirítico, resultó ser la estrategia de restauración más efectiva en la escombrera de As Pontes, proporcionando las condiciones físico-químicas más favorables para el desarrollo

vegetal a corto y largo plazo. Después de 20 años, las parcelas restauradas de esta forma mostraban las mejores condiciones ácido-base, los mayores valores de Ca cambiante y los menores de Al, tanto en la fase sólida como en la disolución del suelo, incluidas las especies de Al más tóxicas ( $Al^{3+}$  y Al-OH). Por el contrario, las parcelas construidas sin selección de materiales estériles, incluso cuando fueron cubiertas con tierra vegetal, mantenían después de 20 años, valores altos de acidez, conductividad eléctrica y concentraciones de  $SO_4^{2-}$ , Ca, Mg y Al en disolución, como resultado de la oxidación de la pirita y la fuerte alteración mineral. El presente estudio confirmó la importancia del manejo selectivo de los estériles piríticos en la recuperación de las escombreras de minas de carbón. En ausencia de estas prácticas de gestión, las condiciones iniciales desfavorables permanecen incluso después de 20 años. Las estrategias basadas en la gestión selectiva de estériles son, incluso, más efectivas y recomendables que la adición de tierra vegetal, un recurso escaso.

Para el estudio de adsorción/desorción de As(V)/P y As(V)/Cr(VI) se realizaron experimentos tipo batch, utilizando materiales piríticos, residuos agroforestales (serrín de pino, corteza de pino, cáñamo), residuos industriales (ceniza de roble, material granítico, finos del procesado de pizarras y concha de mejillón) y suelos de Galicia (forestales y de viñedo), de forma individual o en combinaciones binarias. Los resultados mostraron que el material pirítico y la concha calcinada tenían una elevada capacidad de retención de As(V) y P, con una afinidad similar por ambos elementos y sin competencia entre ellos. Por el contrario, se observó una marcada competencia As/P y una mayor afinidad por el P en la concha de mejillón fresca, serrín de pino, material granítico, residuos de pizarra y los dos tipos de suelo. La adsorción de As fue claramente superior a la de Cr (hasta un 50%) en el material pirítico, el suelo forestal y la ceniza de roble, mientras que la de Cr fue marcadamente más elevada que la de As (hasta un 95%) en la corteza de pino. La presencia de Cr incrementó la adsorción de As en el suelo de viñedo y en la concha de mejillón (hasta en un 30%), mientras que el As aumentó la adsorción de Cr en la ceniza de roble (hasta en un 33%). Los estudios de adsorción permiten abordar una gestión adecuada de materiales estériles y suelos, así como el reciclaje de los residuos individuales o combinados, en situaciones en las que se produzcan episodios de contaminación por As(V)/P o As(V)/Cr(VI) que incorporen concentraciones incluso tan altas como  $6 \text{ mmol L}^{-1}$ . Específicamente, la enmienda con corteza de pino podría usarse para aumentar la retención de Cr en los suelos y material pirítico, mientras que la concha de mejillón o la ceniza de roble son buenos candidatos para la elaboración de enmiendas que aumenten la retención de As.

## RESUMO

A presenza de materiais xeolóxicos ricos en sulfuros metálicos, como a pirita, é o principal problema para a restauración dos espazos mineiros a ceo aberto, como os xerados durante a minería metálica ou a de extracción de carbón. A oxidación destes materiais provoca a acidificación intensa dos solos e augas, e favorece a disolución do aluminio e outros elementos tóxicos. Por outra banda, os materiais piríticos poden ter capacidade de reter contaminantes, como metais pesados e metaloides, e, polo tanto, poden ser útiles para evitar a súa transferencia ao medio hídrico e á cadea trófica. O estudo desta dobre vertente é interesante, sobre todo cando se levan a cabo estratexias de restauración e/ou descontaminación de zonas afectadas por metais e metaloides.

Neste contexto, a presente tese doutoral planeouse cos seguintes obxectivos: a) estudar, a longo prazo, a evolución edáfica e o risco de toxicidade por aluminio nun vertedoiro de mina con presenza de materiais piríticos, sometida a distintas estratexias de restauración, e b) avaliar a adsorción/desorción simultánea de As(V)/P e As(V)/Cr(VI), e a competencia entre eles, en estériles piríticos, en comparación con solos e outros materiais residuais.

Para avaliar a evolución edáfica a longo prazo, seleccionáronse 9 parcelas de seguimento, construídas con distintas estratexias de restauración, no vertedoiro exterior resultante da explotación de lignito de As Pontes. Estas estratexias consistiron na construción de superficies finais a base de: a) materiais estériles sen pirita, previamente seleccionados, para a súa revexetación directa, b) materiais estériles seleccionados e aplicación posterior de terra vexetal; e c) materiais estériles sen seleccionar e aplicación posterior de terra vexetal. As parcelas establecéronse e sondáronse en 1992 e, para este estudo, realizáronse dúas mostraxes adicionais, en 2002 y 2012. Nas mostraxes de solo realizáronse determinacións dos parámetros físico-químicos xerais, así como o fraccionamento do Al, tanto na fase sólida como na líquida. Os resultados confirmaron que a selección de materiais estériles, con baixo contido pirítico, resultou ser a estratexia de restauración máis efectiva no vertedoiro de As Pontes, proporcionando as condicións físico-químicas máis favorables para o desenvolvemento vexetal

a curto e longo prazo. Logo de 20 anos, as parcelas restauradas desta forma amosaban as mellores condicións ácido-base, os maiores valores de Ca cambiante e os menores de Al, tanto na fase sólida como na disolución do solo, incluídas as especies de Al máis tóxicas ( $Al^{3+}$  e Al-OH). Pola contra, as parcelas construídas sen selección de materiais estériles, mesmo cando foron cubertas con terra vexetal, mantiñan despois de 20 anos, valores altos de acidez, condutividade eléctrica e concentracións de  $SO_4^{2-}$ , Ca, Mg e Al en disolución, como resultado da oxidación da piritita e a forte alteración mineral. O presente estudo confirmou a importancia do manexo selectivo dos estériles piríticos na recuperación dos vertedoiros de minas de carbón. En ausencia destas prácticas de xestión, as condicións iniciais desfavorables permanecen incluso despois de 20 anos. As estratexias baseadas na xestión selectiva dos estériles son, polo tanto, máis efectivas e recomendables que a adición de terra vexetal, un recurso escaso.

Para o estudo de adsorción/desorción de As(V)/P e As(V)/Cr(VI) realizáronse experimentos tipo batch, empregando materiais piríticos, residuos agroforestais (serraduras de piñeiro, cortiza de piñeiro e cânabo), residuos industriais (cinza de carballo, material granítico, finos do procesado de lousa e cuncha de mexillón) e solos de Galicia (forestais e de viñado), de forma individual ou en combinacións binarias. Os resultados amosaron que o material pirítico e a cuncha calcinada tiñan unha elevada capacidade de retención de As(V) e P, cunha afinidade similar por ambas especies e sen competencia entre elas. Pola contra, observouse unha marcada competencia As/P e unha maior afinidade polo P na cuncha de mexillón fresca, serraduras de piñeiro, o material granítico, os residuos de lousa e os dous tipos de solo. A adsorción de As foi claramente superior á de Cr (ata un 50%) no material pirítico, o solo forestal e a cinza de carballo mentres que a de Cr foi marcadamente máis elevada que a de As (ata un 95%) na cortiza de piñeiro. A presenza de Cr incrementou a adsorción de As no solo de viñado e na cuncha de mexillón (ata nun 30%), mentres que o As aumentou a adsorción de Cr na cinza de carballo (ata nun 33%). Os estudos de adsorción permiten abordar unha xestión axeitada de materiais estériles e solos, así coma a reciclaxe dos residuos individuais ou combinados, en situacións nas que se produzan episodios de contaminación por As(V)/P ou As(V)/Cr(VI) que incorporen concentracións incluso tan altas como  $6 \text{ mmol L}^{-1}$ . Especificamente, a emenda con cortiza de piñeiro podería empregarse para aumentar a retención de Cr nos solos e materiais piríticos, mentres que a cuncha de mexillón ou a cinza de carballo son bos candidatos para a elaboración de emendas que aumenten a retención de As.

## ABSTRACT

The presence of geological materials with metallic sulphides, such as pyrite, is the main problem for the reclamation of minesoil which were generated during metallic or coal open mining. The pyrite oxidation causes the intense acidification of soils and waters, and favors the dissolution of aluminum and other toxic elements. On the other hand, pyritic materials may have the ability to retain contaminants, such as heavy metals and metalloids, and, therefore, may be useful to prevent their transfer to the water environment and to the food chain. The study of this double aspect is interesting, especially when restoration and/or decontamination strategies are carried out in areas affected by metals and metalloids.

In this context, this doctoral thesis was proposed with the following objectives: a) to study long-term soil development, and aluminum toxicity, in a mine dump with pyritic materials which has been restored with several strategies, and b) to evaluate the simultaneous adsorption/desorption of As(V)/P and As(V)/Cr(VI), and the competition between them, in pyritic materials, in comparison with other waste and soil.

To evaluate the long-term minesoil development, nine field plots, which were built with different restoration strategies, were selected in the dump from the As Pontes lignite open mine. These strategies were based on the construction of final surfaces with: a) selected spoil-materials without pyrite, for direct revegetation, b) selected spoil-materials plus topsoiling, and c) non-selected spoil-materials plus topsoiling. These plots were established and soil was sampled in 1992 and, for present study, two additional soil samplings were carried out in 2002 and 2012. General physical-chemical parameters of soil were determined, as well as the aluminum speciation, both in the solid phase as in the liquid phase. The results confirmed that the selection of spoil materials, with low pyritic content, for minesoil construction was the most effective restoration strategy in the As Pontes dump, providing favorable physical-chemical conditions for plant growth in the short and long term. After 20 years, the field plots restored in this way showed the best acid-base conditions, the highest values of exchangeable Ca and the lowest values of Al, both in the solid phase and in the soil dissolution, including the most

toxic Al species ( $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Al-OH}$ ). By contrast, the field plots made of sterile with a high pyrite content, even when they were covered with topsoil, showed after 20 years, high values of acidity, electrical conductivity and concentrations of  $\text{SO}_4^{2-}$ , Ca, Mg and Al in solution, as a result of the oxidation of pyrite and the intense mineral weathering. The present study confirmed the importance of selective management of pyritic spoil materials for the reclamation of coal mine dumps. Without these management practices, unfavorable initial conditions remain even after 20 years. Strategies based on selective spoil materials management are even more effective and recommended than adding topsoil, a limited resource.

For adsorption/desorption studies of As(V)/P and As(V)/Cr(VI), both experiments were carried out, using pyritic materials, agroforestry residues (pine sawdust, pine bark, hemp), industrial residues (wood ash, granite material, fines wastes from slate processing, fresh mussel shell) and soils from Galicia (forest and vineyard), individually or in binary combinations. The adsorption studies showed, among other results, that the pyritic material and the calcined mussel shell had a high retention capacity of As(V) and P, with similar affinity for both elements and without competition between them. On the contrary, both As/P competition and higher affinity for P were observed in fresh mussel shell, pine sawdust, granite material, slate residues and the two types of soil. The adsorption of As was higher than that of Cr (up to 50%) in pyritic material, forest soil and oak ash, while the adsorption of Cr was higher than that of As (up to 95%) in pine bark. The presence of Cr increased the adsorption of As in the vineyard soil and in the mussel shell (up to 30%), while the As increased the adsorption of Cr in the oak ash (up to 33%). Adsorption studies improve proper management of waste materials and soils, as well as the recycling of individual or combined residues, in situations in which there are episodes of contamination by As(V)/P or As(V)/Cr(VI) incorporating concentrations even as high as  $6\text{mmol L}^{-1}$ . Specifically, the pine bark could be used as amendment to increase Cr retention in soils and pyritic material, while mussel shell or wood ash are good candidates for amendments that increase As retention.



# **1 INTRODUCCIÓN**



# 1 INTRODUCCIÓN

## 1.1 MINERÍA DE CARBÓN A CIELO ABIERTO. PROBLEMÁTICA AMBIENTAL

El combustible fósil más abundante a nivel mundial es el carbón, llegando a consumirse en la actualidad más de 7800 toneladas en diversos sectores para la producción de hierro, acero y cemento o la generación de energía, siendo este combustible el responsable del 40% de la electricidad en el mundo (World Energy Council).

En Europa la mayor parte de la energía consumida procede de combustibles fósiles, pese a que la demanda ha disminuido en los últimos 10 años debido a un descenso en el consumo de energía, como consecuencia del incremento de energías renovables y del aumento de la eficiencia energética. (Agencia Europea del Medio Ambiente, 2017). De todos modos, la Comisión Europea estima que los combustibles fósiles representarán en el año 2030 casi el 90% del suministro energético total, siendo el carbón la segunda fuente (28%) después de petróleo (34%).

En los próximos años la producción de carbón disminuirá en los países industrializados, pero aumentará su extracción en Asia y África fundamentalmente. Esto hace que los estudios e investigaciones de los efectos en el medio ambiente derivados de la minería del carbón resulten de gran importancia para su aplicación en la tecnología extractiva y conseguir disminuir así los efectos adversos derivados de su explotación (Comisión Europea).

La minería de carbón a cielo abierto es una de las actividades antropogénicas que provoca un impacto ambiental más negativo a corto y largo plazo debido, entre otros, a la creación de grandes huecos de explotación, producidos por la voladura y eliminación del material que recubre la capa de carbón, el movimiento de grandes volúmenes de tierras y la construcción de escombreras de gran tamaño. Este tipo de minería destruye el régimen natural de las aguas subterráneas y superficiales (McCarthy, 2011; Okolo *et al.*, 2018), emite grandes cantidades de partículas a la atmósfera, debido a las distintas operaciones mineras, como el movimiento de tierras, perforación, voladura, transporte o manipulación del carbón (Kumar *et al.*, 1994; Ghose y Majee, 2000; Chaulya, 2004), altera la topografía y la cobertura superficial (Martín-Moreno *et al.*, 2013; Masto *et al.*, 2015), modificando de este modo el uso del suelo, el desarrollo de la

vegetación (Guzman *et al.*, 2014; Lechner *et al.*, 2014) y el paisaje (De Souza *et al.*, 2013; Milder *et al.*, 2013; Pallavicini *et al.*, 2015), y causa impactos sobre biodiversidad a escala local en su entorno más próximo (Suárez-Ruiz y Crelling 2008).

La minería del carbón se encuentra asociada a depósitos sedimentarios que, normalmente, contienen sulfuros, particularmente pirita mineral. La pirita ( $\text{FeS}_2$ ) se oxida en contacto con el agua produciendo ácido sulfúrico y sulfato ferroso en una primera etapa y, posteriormente, hidróxido férrico (color rojo anaranjado) junto con más ácido sulfúrico. La alteración natural de estos depósitos minerales origina la formación de aguas ácidas a velocidades tan lentas que permite su neutralización por procesos naturales. Durante la extracción del carbón a cielo abierto, la roca se fragmenta y se llega hasta estas capas, quedando grandes áreas de este material al descubierto. Los procesos naturales de neutralización son insuficientes, produciéndose grandes cantidades de drenaje ácido de mina que llega a las aguas subterráneas, arroyos, ríos y lagos. Por otra parte, al agua ácida aumenta la solubilidad del aluminio y de los metales pesados presentes en la zona (Monterroso y Macías, 1998a; McCarthy, 2011), acumulándose en el agua, el suelo, los sedimentos y los organismos vivos (Miretzky *et al.*, 2004).

Las aguas ácidas no solo se originan en el frente de explotación. Los estériles de mina que contienen sulfuros son apilados en grandes escombreras exteriores que se encuentran sometidas a los diferentes agentes meteorológicos. La escorrentía sobre estos materiales transporta contaminantes hacia las aguas superficiales, contaminando y alterando las rutas de flujo de las corrientes locales (Sivertun y Prange, 2003; Karan y Samadder, 2016). Por otra parte, el agua de lluvia penetra a través de este suelo de relleno, disolviendo los componentes solubles, aumentando la concentración total de sólidos disueltos (Seoane y Leiros, 1997; Karan y Samadder, 2016) y llegando a producir la oxidación de la pirita. Este sistema sufre ligeras oscilaciones entre periodos secos y húmedos (Monterroso y Macías, 1998a, 1998b), aunque puede persistir durante siglos hasta producir la oxidación total de la pirita existente (McCarthy, 2011). La calidad del agua de drenaje de la mina depende de varios factores, entre los que destacan la geología del sustrato, las características hidrogeológicas, los parámetros de extracción y el acopio de material estéril, lo que varía considerablemente de la explotación de una mina a otra. Doulati *et al.* (2010) mediante estudios geoquímicos, mineralógicos y simulación numérica demostraron en una escombrera de mina de carbón que la tasa de oxidación de la pirita disminuyó considerablemente a profundidades en las que la concentración

de oxígeno también disminuía rápidamente, hecho que puede considerarse en el diseño y ejecución de estos acopios. Las escombreras de la minería de carbón, donde existe una sobrecarga de azufre, pueden ser una fuente activa de drenajes ácidos con un potencial muy elevado de contaminar los suelos, las aguas superficiales y subterráneas y los ecosistemas locales del entorno, principalmente aguas abajo (Adibbe *et al.*, 2013).

La minería es una explotación temporal del terreno que supone un cambio de uso del suelo. En un contexto de sostenibilidad es deseable y necesario lograr la recuperación de las áreas afectadas y devolverlas a una condición ambiental aceptable (Redgwell, 1992; Cao, 2007; Adibbe *et al.*, 2013). Para ello, se hace necesaria una correcta gestión del hueco de explotación y de los estériles de mina, garantizando condiciones de estabilidad, minimizando la huella en la superficie y, en la medida de lo posible, alcanzando un nuevo uso del suelo ecológicamente estable y de elevado valor para la sociedad.

## **1.2 CONTEXTUALIZACIÓN HISTÓRICA DE LA MINA DE AS PONTES**

En 1790 aparece la primera referencia escrita en la que se alude a la existencia de lignito en As Pontes de García Rodríguez, pero no es hasta 1835 cuando se estudian las posibilidades de la explotación del yacimiento. En base a estos estudios, se produce un primer intento de explotación a comienzos del siglo XX que fracasa debido a las limitaciones tecnológicas de la época (Aréchaga *et al.*, 2011).

Cuarenta años después, el modelo energético del país prima el consumo de los recursos minerales autóctonos, convirtiéndose el carbón en la fuente de riqueza de distintas zonas de la península (Fernández, 2015). En esos momentos, la Empresa Nacional Calvo Sotelo (en adelante ENCASO) aprueba el Plan de Actuación para la Explotación de Lignitos de la Mina de As Pontes y en 1946 comienza su actividad (Figura 1). En el primer año de explotación, la mina estaba formada por una corta circular en el Campo Oeste de la cual se obtuvieron 7707 toneladas de lignito.

En 1949 se inaugura en las proximidades una central térmica de 32 MW que se abastece del lignito procedente de la mina (que pasa a multiplicar por 8 su producción), creándose una línea férrea que transporta el carbón hasta la central y el material estéril a la escombrera. La mina avanza con su explotación entrando en funcionamiento la primera rotopala en 1955. (Monterroso, 1995; Aréchaga *et al.*, 2011).



Figura 1. Apertura de la mina en 1946 (Aréchaga *et al.*, 2011)

La situación política, social y económica cambia totalmente en los años 1970. En estos momentos el Instituto Nacional de Industria (INI) reestructura ENCASO, y por aprobación del Consejo de Ministros el 4 de febrero de 1972, se integra a la Empresa Nacional de Electricidad Sociedad Anónima (en adelante ENDESA) en la explotación de As Pontes (Fernández, 2015). Los activos mineros y eléctricos pasaron de ENCASO a ENDESA que construyó una Central Térmica de 1.400 MW y adecuó la explotación minera para poder abastecer a la central incorporando nuevo equipamiento que permitiese una extracción a cielo abierto de 12 millones de toneladas de lignito anuales. La mina de As Pontes se convierte en la explotación a cielo abierto más grande del territorio español, con una superficie de 15 km<sup>2</sup> (Monterroso, 1995; Aréchaga *et al.*, 2011). El método de extracción elegido por ENDESA se denominaba en la época "método alemán" que consistía en una explotación continua con excavadora de rodete (rotopalas) depositado el material extraído en unas cintas encargadas de transportarlo al nudo de transferencia. En este punto se derivaba el lignito a la central y el material estéril a la escombrera (Monterroso, 1995; Aréchaga *et al.*, 2011).

A partir de 1985, la producción de lignito comienza a reducirse por el agotamiento de la explotación (estimada hasta 2011) (Aréchaga *et al.*, 2011). La explotación del carbón cada vez resulta más costosa, al consumir más recursos para extraer un carbón de baja calidad (mayor consumo de energía y de explosivos al existir mayores desniveles originando un mayor impacto ambiental). Por otra parte, las nuevas políticas contra el cambio climático y la entrada de España

en la Unión Europea vienen acompañadas de legislación ambiental<sup>1</sup> más restrictiva, que estipula, entre otros aspectos, la reducción de las emisiones de azufre en las centrales térmicas. El carbón autóctono de la explotación de As Pontes, con un alto contenido en azufre, no cumple con estas exigencias, por lo que la central térmica empieza a utilizar carbón importado. A partir de 2008 las centrales térmicas existentes estaban obligadas a respetar unos límites de SO<sub>2</sub> más restrictivos<sup>2</sup>, llegando a producirse el cierre de la mina en el año 2007 (Rodríguez, 1995; Fernández, 2015; Aréchaga *et al.*, 2011).

La mina de As Pontes abasteció a la central térmica con más de 260 millones de toneladas de lignito (que han producido más de 190000 GWh de energía eléctrica), para lo que fue necesario la extracción de forma simultánea de 697.3 millones de metros cúbicos de sedimentos arcillosos de la cuenca terciaria y pizarras del borde del yacimiento, ocasionando una afección ambiental a 2400 ha de superficie en el municipio en el que se encuentra (Aréchaga *et al.*, 2011).

### **1.3 CARACTERÍSTICAS DEL YACIMIENTO. ESCOMBRERA EXTERIOR**

El yacimiento de lignito pardo de As Pontes consiste en una cuenca sedimentaria de edad terciaria (aproximadamente de 40 millones de años), formada por capas alternantes, con frecuentes plegamientos de lignito y sedimentos arcillosos (en su mayoría caoliníticos) de diferente espesor y calidad. En total tenía 19 capas de lignito con espesores entre 1 y 28 metros. El porcentaje medio de azufre total rondaba el 3% y se presentaba en tres formas: azufre pirítico, azufre en sulfatos y azufre orgánico (Monterroso, 1995; Aréchaga *et al.*, 2011).

La explotación contaba con una longitud aproximada de 7 km y una anchura de 3 km, con un estrechamiento parcial en el centro (denominado umbral), que dividía el área de explotación en dos campos: Oeste y Este (Figura 2). La profundidad máxima excavada fue de 288 metros en el Campo Oeste y 235 metros en el Este (Monterroso, 1995; Aréchaga *et al.*, 2011).

---

<sup>1</sup> Directiva Europea 2001/80/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, 23 de octubre de 2001, sobre la limitación de las emisiones a la atmósfera de los agentes contaminantes de las grandes instalaciones de combustión.

<sup>2</sup> Orden PRE/77/2008, de 17 de enero, por la que se da publicidad al Acuerdo de Consejo de Ministros por el que se aprueba el Plan Nacional de Reducción de Emisiones de las Grandes Instalaciones de Combustión existentes.



Figura 2. Vista general de la mina de As Pontes, 2006 (Aréchaga *et al.*, 2011)

La geometría de la corta y las desfavorables condiciones geotécnicas no permitieron la construcción de escombreras interiores hasta 1999. Por ello, la mayor parte de los estériles se depositaron empleando un sistema de vertido con apiladoras en una Escombrera Exterior ubicada en el borde suroeste de la Mina, fuera de la cuenca productiva, en el valle del río Almigonde (Figuras 3 y 4).



Figura 3. Vista general de la escombrera exterior (a la izquierda) y de la mina (a la derecha) en 1993 (Aréchaga *et al.*, 2011)



Figura 4. Escombrera exterior vista desde el monte Forgoselo en 1989 (Aréchaga *et al.*, 2011)

En 1999 comenzó el vertido de estériles en el interior del Campo Este de la explotación, coexistiendo de esta forma las dos escombreras, interior y exterior, hasta el año 2002 momento en el que se finaliza el laboreo en la escombrera exterior acopiando todos los estériles en la escombrera interior. Fue así como la actividad minera supuso la creación de una escombrera exterior de  $720 \text{ Mm}^3$  (Figura 5), una escombrera interior de  $93 \text{ Mm}^3$  y un hueco final de explotación que llegó a alcanzar 206 m de profundidad.

La superficie final de la escombrera exterior es de forma escalonada con bermas entre 60 y 100 m de anchura con una ligera caída hacia el interior de 2.5% y taludes de altura variable con una pendiente aproximada del 20% (Arranz-González *et al.*, 2019). Esta escombrera se convierte en el mayor acopio artificial de tierras en España con  $720 \text{ Mm}^3$  de capacidad, 1200 ha de superficie y 160 m de altura distribuidos en dos zonas, una zona Este cercana a la explotación minera que alcanza los 150 m de altura y otra zona Oeste de mayor extensión y más alejada llegando a los 160 m de altura. El material escombrado lo constituyeron sedimentos terciarios

estériles limo-arcillosos (que aparecían intercalados entre las capas de carbón explotables), filitas del borde de cuenca (entre el 15-20% del total) y cenizas y escorias procedentes de la actividad de la central térmica (constituyeron aproximadamente el 10% del total). También fueron apilados algunos materiales cuaternarios y capas superficiales de suelo, empleados posteriormente para mejorar las superficies externas (Monterroso, 1995; Aréchaga *et al.*, 2011; Arranz-González *et al.*, 2019).

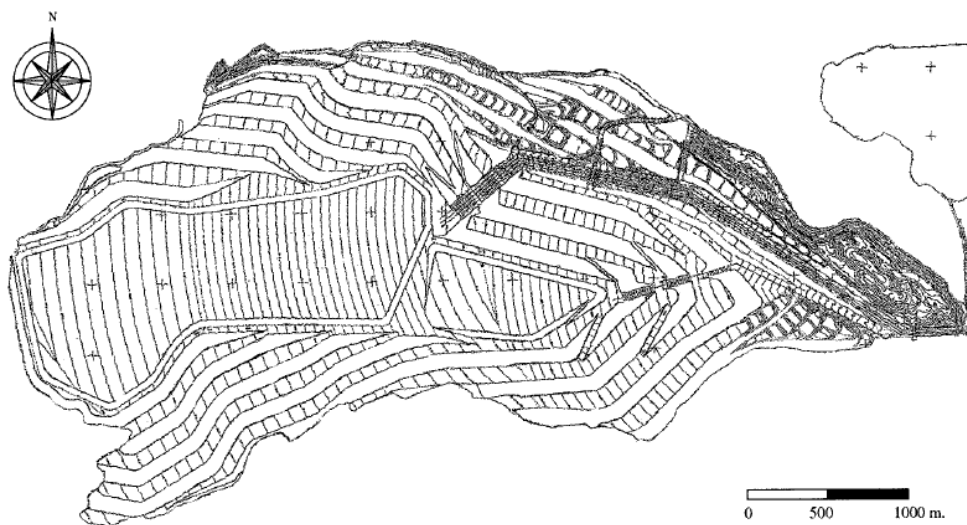


Figura 5. Diseño de la escombrera exterior (Monterroso *et al.*, 1998)

#### 1.4 RESTAURACIÓN DE LA ESCOMBRERA EXTERIOR

Las escombreras de la minería a cielo abierto constituyen uno de los elementos de mayor intrusión en el entorno, provocando cambios en la geografía física del lugar, en la geomorfología, efectos en el ciclo hidrológico, pérdida de propiedades físicas y químicas de los suelos, alteraciones en la fauna y en la vegetación y la modificación del paisaje. El plan de explotación condiciona la localización de la escombrera. Así, se denominan escombreras interiores cuando los materiales estériles se depositan dentro de los propios huecos de excavados y escombreras exteriores cuando los materiales estériles se depositan en terrenos próximos a la explotación, normalmente debido a que la morfología del yacimiento no permite el relleno del hueco de explotación. Los materiales residuales o estériles que conforman las escombreras son de litologías distintas y granulometría muy variable planteando problemas físicos y químicos para la implantación de la vegetación (Ayala *et al.*, 2004). Estos materiales pueden causar un impacto local, cuando el estéril acopiado es inerte (como las arcillas), o

impactos externos, cuando los estériles presentan sulfuros (como en la minería de carbón), susceptibles de oxidación, que originan drenaje ácido de mina, con mayor o menor incidencia dependiendo de la proximidad de los cauces y a la localización de las aguas subterráneas (Oyarzun *et al.*, 2011).

Los ecosistemas tienen la capacidad natural de resistir procesos de degradación llegando a recuperar el estado original cuando se ha producido una pequeña perturbación en el medio, pero a partir de cierta intensidad la resistencia de los ecosistemas se ve sobrepasada (Navarro-Cano *et al.*, 2017). La sucesión natural es, generalmente, muy lenta en áreas degradadas derivadas de la explotación de minas de carbón. El suelo superficial de las escombreras es esquelético y puede presentar problemas de toxicidad, lo que produce una escasa colonización por plantas tolerantes, tardando cientos de años en desarrollar un ecosistema rico en biodiversidad (Bradshaw, 1999; Maiti, 2013), incluida la restauración o regeneración de suelos (Brevik, 2013; Brevik y Lazari, 2014). En estos casos es necesario plantear actuaciones de restauración que aceleren el proceso de recuperación y reparación del daño ocasionado al ecosistema, minimizando los efectos negativos, alcanzando un equilibrio ambiental y consiguiendo la integración paisajística de las áreas restauradas y nuevos usos productivos de los suelos.

La importancia de las tareas de restauración no concluye con la implantación y ejecución de las mismas, es tan importante o más comprender el grado alcanzado en la restauración o rehabilitación con el paso de los años. El proceso de restauración concluye cuando se alcanza el objetivo deseado y el área restaurada evoluciona satisfactoriamente hacia el ecosistema de referencia permitiendo el automantenimiento del mismo (Navarro-Cano *et al.*, 2017). El grado de alteración inicial de la zona limita el establecimiento de los objetivos propuestos con la rehabilitación (Werner *et al.*, 1999; Arranz-González *et al.*, 2017; Arranz-González *et al.*, 2019) puesto que las acciones encaminadas a recomponer el ecosistema previo a la actividad humana pierden viabilidad cuando se parte de una gran perturbación del sistema (Choi, 2007; Seastedt *et al.*, 2008; Arranz-González *et al.*, 2019), resultando más satisfactoria una situación en la que se pueda establecer un nuevo ecosistema para la rehabilitación de los terrenos mineros (Doley y Audet, 2013).

En España la Ley 22/1973, de 21 de julio, de Minas, recogía únicamente en su artículo 5.3 que “*el Ministerio de Industria realizará los estudios oportunos para fijar las condiciones de protección del medio ambiente*”, pero no es hasta 1982 cuando aparece en la legislación

española el primer Real Decreto<sup>3</sup> que recoge la obligación por parte del titular a realizar un Plan de Restauración y a realizar trabajos de restauración del espacio natural afectado por las labores mineras.

En base al marco legislativo que les era de aplicación, ENDESA presenta ante la administración en 1983 un "*Estudio de Impacto Ambiental de la mina de Puentes de García Rodríguez*" al tiempo que comienza a adaptar las operaciones realizadas en la mina a las exigencias ambientales. A finales de los años 80, en colaboración con la Universidad de Santiago de Compostela, se desarrollan estudios sobre el material estéril ensayando con diferentes técnicas de restauración encaminados a establecer el mejor método de restauración posible (Monterroso *et al.*, 1998). En estos estudios se encontraron serias limitaciones en los suelos más antiguos de la escombrera construidos con estériles que poseían elevadas concentraciones de sulfuro, deficiencia de nutrientes, una elevada acidez, toxicidad, alta compactación de materiales y además sufrían anegamiento estacional debido a su impermeabilidad (Monterroso *et al.*, 1998; Arranz-González *et al.*, 2019).

Con el objetivo de minimizar el impacto negativo de estos materiales en el medio ambiente, promoviendo su evolución para alcanzar propiedades y funciones cercanas a los suelos naturales, consiguiendo a la vez una integración paisajística, en 1988 se adoptaron los siguientes principios en la metodología de la restauración de la escombrera: i) un diseño estable con eliminación fácil y controlada de las aguas (incluso en condiciones de saturación), ii) el estudio de los estériles acopiados para favorecer su disposición selectiva en las superficies finales, considerando principalmente el contenido en azufre y su textura, iii) el acondicionamiento del sustrato para facilitar el crecimiento de la vegetación, aplicando al terreno distintos tipos de enmiendas para la corrección de la acidez o bien su fertilización para el aporte de nutrientes y, por último, iv) la siembra de pratenses o plantaciones forestales, dependiendo del uso del suelo asignado previamente. Los objetivos de la restauración, los criterios adoptados, la descripción de las limitaciones de partida y la metodología utilizada han sido explicados de forma detallada por Val-Caballero *et al.* (1988), Gil *et al.* (1990) y Val y Gil (1994).

---

<sup>3</sup> Real Decreto 2994/1982 sobre restauración de espacio natural afectado por actividades mineras que fue desarrollado por la Orden de 20 de noviembre de 1984 y completado por el Real Decreto 1116/1984, hoy en día derogado por el Real Decreto 975/2009 sobre gestión de los residuos de las industrias extractivas y de protección y rehabilitación del espacio afectado por actividades mineras que fue modificado por el Real Decreto 77/2012.

En Monterroso *et al.* (1998) se presenta una evaluación de la metodología de restauración aplicada, constatando que la presencia de piritita era el principal factor que condicionaba las tareas de restauración, así como la evolución de los suelos a lo largo del tiempo, debido a la susceptibilidad de generar drenaje ácido como consecuencia de su exposición atmosférica y demás factores derivados del clima.

Las tareas de restauración de la escombrera exterior de As Pontes se extendieron hasta finales de 2012, momento que marca el final de la explotación minera. La escombrera exterior, con una extensión de 12 kilómetros cuadrados, es la mayor área restaurada de la minería en España. En la actualidad es un ecosistema donde coexisten pastizales, humedales, matorrales y plantaciones forestales. Es un hábitat en permanente transformación colonizado por distintas especies de animales y vegetación espontánea.

## 1.5 TECHNOSOLS Y MINERÍA

Arranz-González *et al.* (2019) recoge el concepto de *suelo minero (minesoils)* como aquel suelo creado de forma casual, improvisada o planificada mediante el vertido o extendido en la superficie de materiales geológicos fragmentados o no consolidados, capas de suelo o ambos. En una escombrera de mina los suelos son construidos artificialmente y están compuestos por restos de material extraído durante la explotación (artefactos) y, en ocasiones, escorias y cenizas derivadas de la combustión del carbón. Estos suelos también aparecen denominados en WRB (2014) como suelos urbanos o suelos de minas, en el sistema ruso de clasificación de suelos se reconocen como *Technogenic superficial formations* y en la clasificación australiana de suelos aparecen dentro de los Anthrosols. El suelo minero de una escombrera restaurada es un suelo de origen antrópico sobre el que se establece la vegetación después de la aplicación de diferentes enmiendas y fertilización, esta definición encaja perfectamente con la clasificación de Technosol realizada por la FAO (IUSS Working Group WRB, 2014).

La superficie de suelo afectada por actividades humanas ha crecido mucho en las últimas décadas (Ibáñez *et al.*, 2015) y continúa en aumento. En los parques urbanos los suelos son en su mayoría Technosols, rellenos de materiales urbanos como suelos profundos excavados junto con material de construcción pudiendo contener en algunos casos materia orgánica o residuos orgánicos de las ciudades (Rokia *et al.*, 2014; Vergnes *et al.*, 2017; Howard, 2017). En zonas industriales los artefactos que componen los Technosols son principalmente residuos industriales (Huot *et al.*, 2014), en las zonas mineras los estériles de mina compuestos por los

fragmentos de rocas forman los Technosoles en las escombreras (Howard, 2017). El concepto de Technosol también aparece asociado a actividades de recuperación y rehabilitación del suelo (Slukovskaya *et al.*, 2018; Santos *et al.*, 2019), a la descontaminación o a la evaluación de la propagación de contaminantes (Macías y Arbestain, 2010; Moreno-Barriga *et al.*, 2017) e incluso a la valorización de residuos (Forján *et al.*, 2019).

Es deseable que los Technosoles evolucionen para conseguir en el periodo de tiempo más corto posible características y comportamiento similar a los suelos naturales. En esta línea aparecen en los últimos años múltiples estudios encaminados al estudio edafogenético de Technosoles, esto es, conocer su evolución abarcando cambios en las propiedades físicas, químicas o biológicas del suelo, junto con el estudio hidrogeológico y la colonización de la fauna en estos suelos (Leguédois *et al.*, 2016; Vergnes *et al.*, 2017; Burrow *et al.*, 2018; Ahirwal y Maiti, 2018; Epelde *et al.*, 2019) para evaluar el futuro de estos sistemas, tener conocimiento de las limitaciones, posibles problemas derivados de los mismos y adaptar y modelar los Technosoles a las necesidades del entorno en el que se encuentre.

Los suelos construidos sobre la escombrera exterior en la mina de As Pontes, con el objetivo de alcanzar la rehabilitación de ese espacio, son, por tanto, Technosoles. En este emplazamiento, las superficies finales fueron construidas con materiales estériles de distintas procedencias y calidades, tratadas con distintas enmiendas edáficas y, en ocasiones, se extendió una capa de tierra vegetal procedente de los horizontes superficiales de los suelos naturales de las zonas de avance de la explotación. La diversidad de materiales y tareas dio lugar a distintos tipos de Technosoles, con características y evolución diferente.

## **1.6 EL ALUMINIO EN LOS SUELOS DE MINA**

Durante la extracción de carbón, los estériles de mina con elevados contenidos de sulfuros generan una gran acidez como consecuencia de su oxidación tras su exposición a la intemperie. Una acidez elevada afecta a la disponibilidad de los nutrientes, a la actividad biológica, a la capacidad de formar agregados estables y, por ende, al establecimiento de la vegetación. Los datos de pH se han usado habitualmente como el principal discriminante en la calificación de los terrenos en las escombreras de carbón (Arranz-González *et al.*, 2019) puesto que condiciona a otros factores que afectan a la revegetación de estos espacios. A valores de pH inferiores a 5 la alteración mineral se intensifica, lo que provoca la disolución de metales pesados y aluminio. La elevada solubilidad del aluminio y metales asociada a la acidez ocasiona un alto riesgo de

bio-toxicidad que afecta, entre otros aspectos, al desarrollo radicular de las plantas (Monterroso *et al.*, 1998; Álvarez *et al.* 2005; Nogueirol *et al.*, 2015) o a la contaminación de las aguas superficiales, afectando a peces e invertebrados (Chamier *et al.*, 2015; Arranz-González *et al.*, 2019).

El grado de toxicidad del aluminio depende de la forma química o especie en la que se presenta, por lo que la especiación de aluminio en el suelo es un factor clave para su evaluación. En los suelos naturales de Galicia la mayor parte del aluminio presente en su fase líquida está unido a la materia orgánica, en forma polímeros, complejos y coloides (aluminio soluble en ácido) o formando monómeros (aluminio no lábil), o formando complejos con flúor siendo todas ellas formas de baja toxicidad (Álvarez *et al.*, 1992a, 1992b, 2002, 2005). Dentro de las especies monoméricas inorgánicas (aluminio de naturaleza lábil), el  $Al^{3+}$  y el  $Al-OH$  son las consideradas más tóxicas en la disolución del suelo por este orden (Álvarez *et al.*, 2005; Kubová *et al.*, 2005; Chamier *et al.*, 2015) pudiendo representar una amenaza tanto para la salud humana como para el ecosistema natural del entorno. Ambas especies, junto con  $Al-SO_4$ , son dominantes en las aguas de drenaje ácido y disolución del suelo en áreas mineras (Monterroso *et al.*, 1994, Monterroso y Macías, 1998a, Marques *et al.*, 2010) ya que las condiciones de bajo pH, baja concentración de carbono orgánico disuelto pero elevados valores de conductividad eléctrica y concentraciones de sulfato favorecen la presencia de estas especies (Álvarez *et al.*, 1993; Simpson *et al.*, 2014; Chamier *et al.*, 2015).

Conocer la especiación del aluminio en los suelos y en la disolución del suelo es un paso previo e imprescindible para conseguir la recuperación del mismo con la revegetación adecuada y la adicción de enmiendas previas idóneas para la creación de Technosoles. Del mismo modo, el estudio años a posteriori del aluminio en los suelos permite valorar las tareas de restauración y la calidad de los suelos existentes.

El estudio del fraccionamiento del aluminio, tanto en la fase sólida y como en la disolución del suelo, en Technosoles es un paso previo e imprescindible para evaluar la aplicación de enmiendas idóneas, que permitan la revegetación y el avance en la recuperación de los servicios ecosistémicos del suelo. Del mismo modo, su estudio a lo largo del tiempo permite evaluar el éxito de las tareas de restauración y la calidad de los suelos resultantes.

## 1.7 CONTAMINACIÓN POR ARSÉNICO

Como se ha comentado anteriormente, los estériles de mina con elevadas cantidades de sulfuros provocan una elevada acidez debido a las reacciones oxidativas que sufren tras exponerse la pirita al oxígeno atmosférico. En estas condiciones ácidas los metales presentes en los estériles se movilizan fácilmente. Por ello, este tipo de actividad minera es una de las principales fuentes de metales y metaloides para el medio ambiente. Este tipo de contaminación suele ser multielemental, siendo el As uno de los elementos más frecuentes, el cual aparece frecuentemente asociado a otros sulfuros metálicos (Zn, Cu, Pb, Cr etc.) (Dutta *et al.*, 2018, Han *et al.*, 2018). Además de por la oxidación de sulfuros, el aporte de As en las aguas de minas se produce también por la alteración de minerales secundarios procesados como los óxidos de As, los arseniatos y los arseniuros (Bowell *et al.*, 2014).

El arsénico es un semimetal presente de forma natural en el medio ambiente, común en la atmósfera, en los suelos y en la hidrosfera, que procede de diversas fuentes como las emisiones volcánicas, la meteorización de las rocas o la actividad biológica. Generalmente aparece en la litosfera en concentraciones entre 1.5 y 2 ppm, ocupando el puesto 52 en abundancia (Adriano, 2001), pero el fondo geoquímico depende de las distintas litologías, cuya concentración de arsénico presenta una gran variación, siendo especialmente alta (>1000 ppm) en aquellas ricas en arsenopirita. En suelos, sus niveles se encuentran entre 0.1- 50 ppm (Baker y Chesnin, 1975; Stazi *et al.*, 2015). En los suelos naturales gallegos la concentración media de arsénico es muy variable pudiendo aparecer valores desde 7 mg kg<sup>-1</sup> en rocas ultrabásicas hasta 44.5 mg kg<sup>-1</sup> en las pizarras, llegando en zonas puntuales a valores superiores a los 60 mg kg<sup>-1</sup> en presencia pizarras carbonosas (Macías y Calvo, 2008). Sin embargo, ciertas actividades antropogénicas como la agricultura intensiva con el uso de pesticidas y algunos fertilizantes, el uso de combustibles fósiles, los residuos orgánicos urbanos, la fabricación de vidrio, la siderurgia y, como se ha comentado antes, la minería, han incrementado el As en el medio ambiente (Smith *et al.*, 1998; Jain y Ali 2000; Macías y Calvo 2008; Arco-Lázaro *et al.*, 2016; Bisone *et al.*, 2016), el cual puede llegar a contaminar tanto a los suelos como a las aguas naturales, con posterior entrada en la cadena trófica (ver Figura 6). Esto supone un gran problema de salud, dado que se trata de un elemento extremadamente tóxico y acumulable en el organismo por exposición crónica.

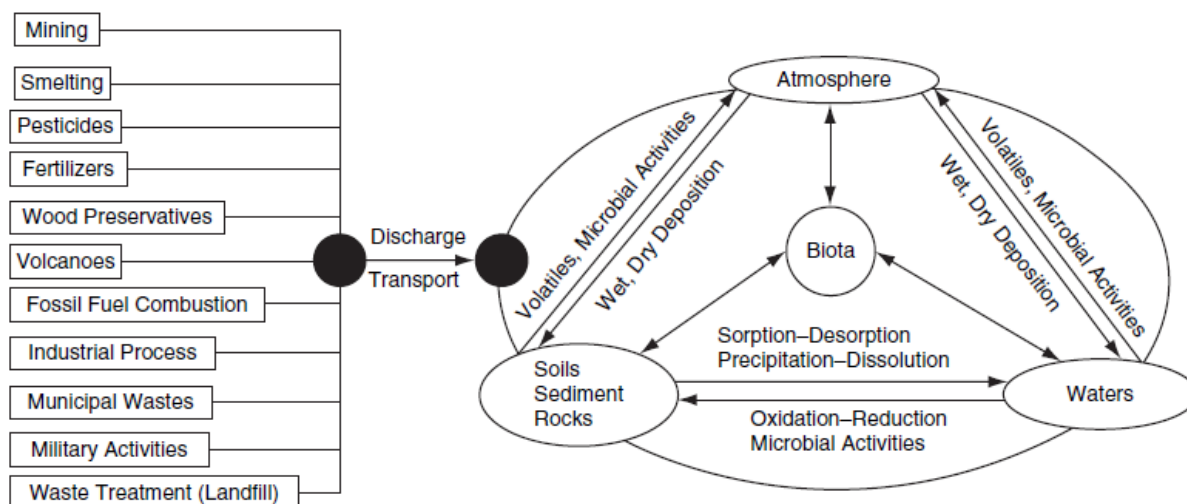


Figura 6. Distribución y fuentes de arsénico en el medio ambiente (Wang y Mulligan, 2006)

Los efectos tóxicos del As son variados, por ejemplo, una intoxicación aguda puede inhibir la reparación de los daños en el ADN, provocar daños irreversibles en los órganos o, incluso, la muerte en casos extremos (Bissen y Frimmel, 2003). Los síntomas inmediatos de la intoxicación aguda por arsénico incluyen vómitos, dolor abdominal y diarrea. Estos son seguidos por entumecimiento y hormigueo en las extremidades, y calambres musculares. Si la exposición a niveles elevados de arsénico inorgánico es prolongada (por ejemplo, a través del agua de bebida y los alimentos), los efectos pueden observarse en la piel, e incluyen cambios de pigmentación, lesiones cutáneas y manchas duras en las extremidades. (hiperqueratosis), que puede desembocar en cáncer de piel. Además, pueden aparecer otros cánceres como el de vejiga y pulmón (Hughes *et al.*, 2011; OMS, 2018).

La toxicidad del arsénico depende de la especie química en que se encuentre en el medio ambiente. Este elemento se presenta en los siguientes estados de valencia:  $-3$ ,  $0$ ,  $+3$  e  $+5$ , tanto en forma orgánica como inorgánica, estando por tanto sujetos a procesos de oxidación-reducción, precipitación-disolución, adsorción-desorción y metilación orgánica y bioquímica. Dentro de esos estados de oxidación, los más frecuentes en la solución del suelo son el arseniato As(V) (como  $\text{H}_2\text{AsO}_4^{2-}$  e  $\text{HAsO}_4^{2-}$  a pH 4~10) y el arsenito As(III) (como  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  o  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  a pH 9~11), que varían dependiendo de las condiciones redox en el entorno geológico (Jain y Ali 2000; Nriagu *et al.*, 2007; Barringer y Reilly, 2013) (Figura 7). En la mayor parte de los suelos

naturales gallegos las especies que aparecen como formas estables son  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  y a pH superiores a 6 la forma más estable será  $\text{HAsO}_4^{2-}$ .

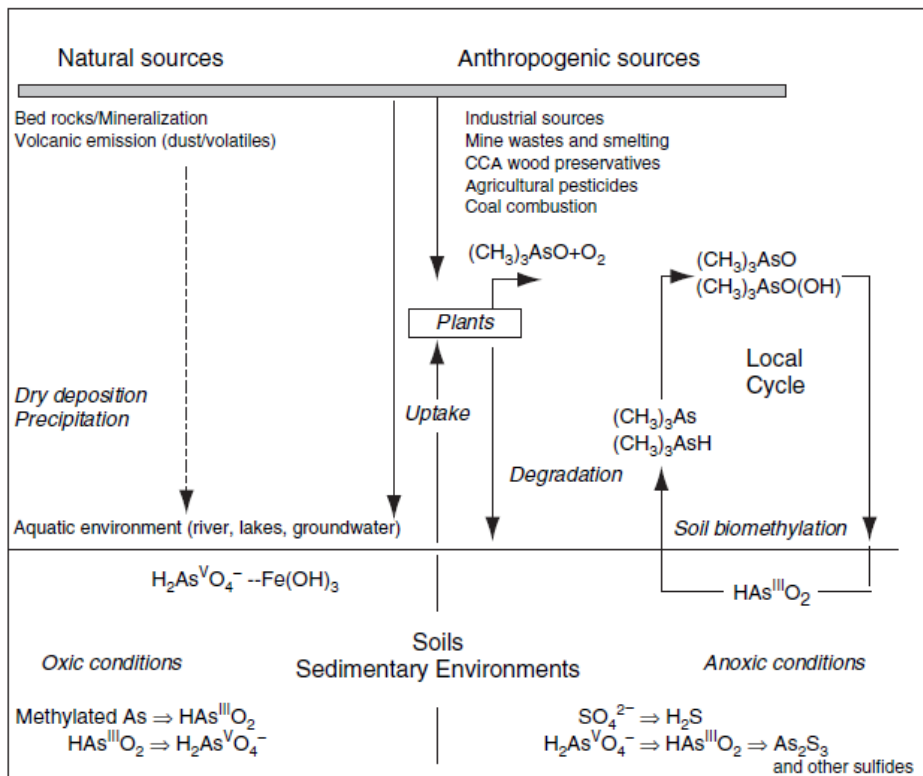


Figura 7. Ciclo biogeoquímico del arsénico en el medio ambiente (Nriagu *et al.*, 2007)

El arseniato ( $\text{As}^{5+}$ ) es la forma más abundante en ambientes aerobios (Onken y Hossner, 1996) y la más frecuente a valores naturales de pH de los suelos gallegos, donde suele aparecer como  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  y, a pH superiores a 6, como  $\text{HAsO}_4^{2-}$  (Calvo *et al.*, 2003; Macias y Calvo, 2008). En este estado de oxidación, el arsénico es retenido por el suelo. El arsenito ( $\text{As}^{3+}$ ) es la forma más tóxica, desnaturalizando las proteínas por reacción con sus grupos sulfhídricos, y la más abundante en condiciones anaeróbicas (Wauchope, 1983, Stazi *et al.*, 2015). En presencia de otros metales, pueden formarse compuestos poco solubles que también afectan a la disponibilidad del As por las plantas. Por último, existen formas orgánicas: todas ellas son compuestos volátiles y tóxico.

### 1.7.1 Factores que condicionan la movilidad del arsénico en el suelo

La movilidad del arsénico está influenciada por las propiedades fisicoquímicas de los suelos como el pH y el potencial redox (Eh), y depende del tipo y cantidad de compuestos adsorbentes del suelo como la mineralogía de las arcillas, la presencia de óxidos e hidróxidos de Fe, Al y Mn, del contenido de materia orgánica y de la concentración de otros aniones como los fosfatos (Bissen y Frimmel, 2003; Arco-Lazaro *et al.*, 2016; Kim *et al.*, 2019).

#### 1.7.1.1 pH

El pH es un factor decisivo en la movilidad de los metales pesados. A pH ácidos, la mayoría de los metales, no se encuentran tan fuertemente adsorbidos por lo que están más disponibles, aunque el As, junto con el Mo, Se y Cr, deja de estar retenidos tanto a pH fuertemente ácido como a pH alcalino (Galán y Romero, 2008). Se sabe que a  $\text{pH} < 5$  el As aumenta su movilidad y solubilidad (Signes-Pastor *et al.*, 2007), mientras que, a valores más altos, se observó de nuevo una mayor movilidad y absorción por las plantas. El pH también afecta a las reacciones de adsorción/desorción de As y a la formación de complejos de superficie entre el As y otros componentes de suelo (O'Reilly *et al.*, 2010; Quazi *et al.*, 2011).

Los componentes de carga variable del suelo explicarían muchos de esos procesos (Kim *et al.*, 2020). Así, los grupos funcionales de los bordes de los minerales arcillosos, materia orgánica y oxihidróxidos de Fe, Al y Mn se pueden cargar positivamente (protonar) o perder carga positiva (desprotonar), pudiendo adquirir carga negativa. Con el aumento del pH del suelo la desprotonación es más efectiva. Cuando el suelo está protonado ( $\text{pH} < \text{PZC}$ ) estas superficies pueden retener aniones como el arseniato ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) o el arsenito ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ) debido a las interacciones de tipo electrostático (Fitz y Wenzel, 2002); sin embargo, si el pH es muy bajo ( $< 2.5$ ), el As(V) puede estar totalmente protonado ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ) por lo que no puede ser retenido en el suelo (Zhang y Selim, 2008) De este modo, al producirse un aumento de pH se produce la liberación de los aniones de las posiciones de cambio, aumentando la movilidad del As en el suelo, aunque hay que tener en cuenta que, en estas condiciones, la presencia de ciertos compuestos como sulfatos y carbonatos pueden provocar una coprecipitación con el arsénico (Bissen y Frimmel, 2003; García *et al.*, 2009).

1.7.1.2 Potencial Redox (Eh)

Las condiciones oxidantes o reductoras del medio ambiente, junto con el pH, condicionan las especies de los distintos elementos en la solución del suelo. En las capas superficiales del suelo predomina el ambiente oxidante, donde las especies que prevalecen de arsénico son los iones arseniato (As(V)), siendo las especies mayoritarias  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  y  $\text{HAsO}_4^{2-}$  entre un rango de pH de 3 a 11 (ver Figura 8). Por otro lado, condiciones anaeróbicas del suelo favorecen la reducción del As(V) a As(III), mayoritariamente en forma de  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , aumentando su toxicidad, solubilidad y disponibilidad para la planta (Bakhat *et al.*, 2019). Si las condiciones son extremadamente reductoras el estado de oxidación del arsénico es  $\text{As}^{3-}$  siendo la especie predominante  $\text{AsH}_3$  (Ferguson y Gavis, 1972; Wang y Mulligan, 2006b). De esta forma las distintas reacciones de oxidación reducción involucran diferentes especies de arsénico afectando a la movilidad y a la toxicidad del mismo.

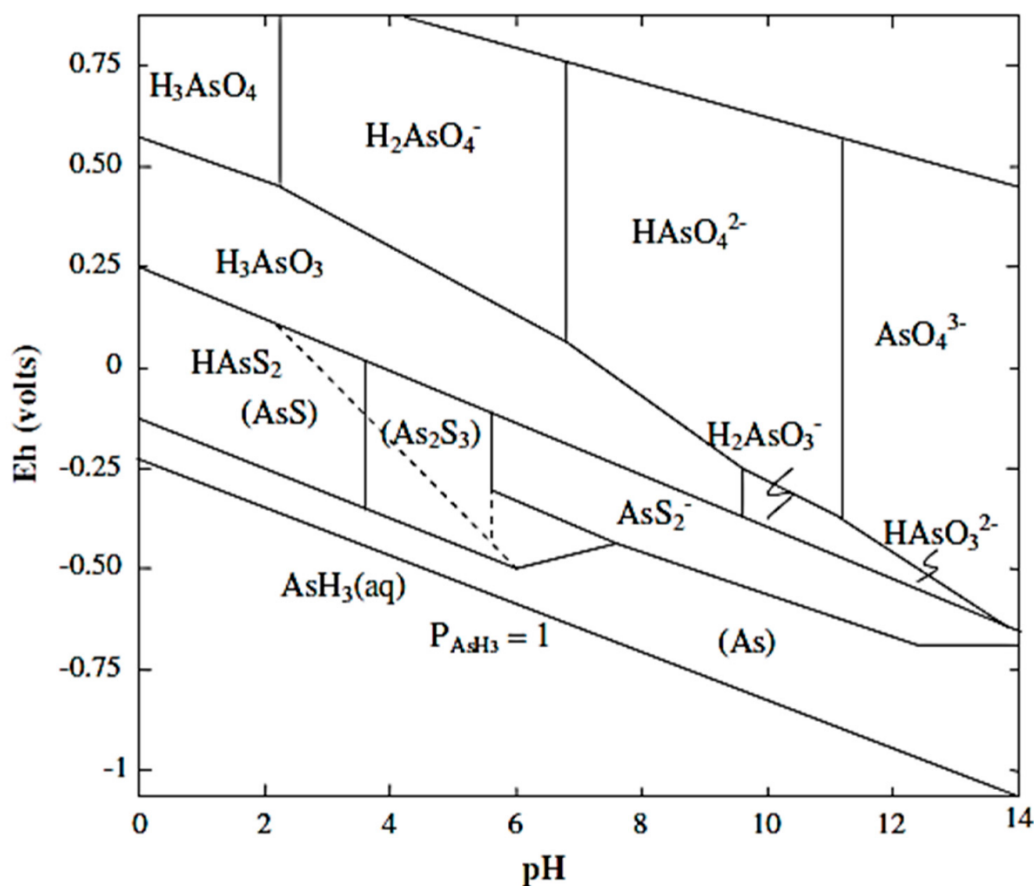


Figura 8. Diagrama Eh - pH para el arsénico a 25°C y a 101.3kPa (Ferguson y Gavis, 1972; Wang y Mulligan, 2006)

### 1.7.1.3 Compuestos adsorbentes del suelo

La disponibilidad de As se ha relacionado con la presencia de ciertos componentes del suelo, principalmente el contenido de óxidos metálicos y de arcillas. Otros componentes, como la materia orgánica y los carbonatos también influyen en la disponibilidad al participar en los procesos de adsorción de As (Millero *et al.*, 2001; Kim *et al.*, 2019; Barral-Fraga *et al.*, 2020).

#### *Óxidos y oxihidróxidos de Fe, Al y Mn*

Los óxidos y oxihidróxidos de Fe, Al y Mn, a pesar de no encontrarse generalmente en grandes cantidades en los suelos, presentan una alta reactividad y desempeñan un importante papel en las reacciones de adsorción y desorción de arsenito y arseniato (Carbonell *et al.*, 1995; Masue *et al.*, 2007; Lee *et al.*, 2020). El mecanismo específico de adsorción del As por los oxihidróxidos supone una protonación y por tanto se da en condiciones de pH bajo. Este tipo de adsorción es muy dependiente del pH y es muy frecuente en suelos ácidos y ricos en óxidos e hidróxidos de Fe y Al (Carbonell-Barrachina *et al.*, 2004). Así, diversos autores han señalado una disminución de la adsorción del As(V) sobre la goetita, magnetita y hematita cuando aumenta el pH (Gräfe y Sparks, 2006; Giménez *et al.*, 2007). Varios estudios demuestran que los oxihidróxidos de Fe, incluyendo los no cristalinos, además de tener una muy alta afinidad por el As, pueden oxidar el As(III), disminuyendo su disponibilidad y su absorción por ciertos cultivos como el arroz (Bakhat *et al.*, 2017). Dentro de los óxidos de Fe, varios autores indican que la hematita muestra una mayor capacidad de adsorción de arsenito que la goetita y la magnetita y lo justifican por diferencias en su estructura (Giménez *et al.*, 2007; Lee *et al.*, 2020). Jackson y Miller (2000) compararon la adsorción de As por la ferrihidrita y por la goethita e indicaron que la primera tenía una mayor afinidad por el elemento debido a su mayor superficie específica al ser una fase no cristalina; sin embargo la ferrihidrita sería más inestable frente a las variaciones de las condiciones ambientales que la goethita, de tal manera que o bien se transforma en esta última (disminuyendo su superficie específica y por tanto la capacidad adsorbente) o bien es disuelta (por ejemplo, a pH bajos), liberando el arsénico adsorbido (Jackson y Miller, 2000).

La adsorción de As sobre hidróxidos de Al también es pH dependiente, considerándose un pH en torno a 9 como el óptimo para la inmovilización de As sobre estos compuestos (Kosmulski, 2009).

Las cantidades adsorbidas de arseniato por oxihidróxidos de hierro pueden ser apreciables incluso a bajas concentraciones de arsénico en la disolución (Manning and Goldberg, 1996; Hiemstra y van Riemsdijk, 1996); mientras que, en el caso de los oxihidróxidos de Al y Mn, se requieren que estén presentes en concentraciones más altas (Adriano, 2001).

Otro parámetro que influye en la interacción As-óxido es el factor tiempo de interacción, siendo más fuerte la retención cuanto mayor haya sido el tiempo de contacto entre el As y el óxido (Gräfe y Sparks, 2006).

#### *Efecto de los minerales arcilla*

Aunque la retención de As en las arcillas es menos eficaz que sobre los óxidos (Gräfe y Sparks, 2006), los minerales arcillosos también tienen un importante papel en la biodisponibilidad de este elemento ya que pueden reducir la movilidad del As mediante procesos de complejación y adsorción. Existen numerosos trabajos que estudian la adsorción de las formas de As a la superficie de arcillas tales como caolinita, montmorillonita e illita (Manning y Goldberg, 1996; Lee *et al.*, 2020). La adsorción de arseniato a estas arcillas presenta un máximo en el rango de pH entre 3 y 7, mientras que para arsenito la máxima adsorción se da en torno a 8, disminuyendo en ambos casos a mayor pH (Goldberg, 2002). La montmorillonita es la que presenta una adsorción más elevada debido a su mayor carga superficial y a su mayor superficie específica, lo que provoca que la adsorción de As(III) y As(V) aumente con el tiempo de contacto (Lin y Puls, 2000; Lee *et al.*, 2020).

La desorción del arsénico desde las arcillas se dificulta debido a que el arsénico inicialmente adsorbido en la superficie de la arcilla, con el tiempo puede retenerse cada vez más fuertemente en la estructura del mineral, lo que es positivo si se pretende inmovilizar el contaminante (Lin y Puls, 2000).

#### *Materia orgánica*

La materia orgánica, formada por complicados y heterogéneos componentes con varios grupos funcionales, generalmente interactúa con el As catalizando su reducción y oxidación, aunque su papel en la interacción con este elemento está todavía en discusión y se necesita más investigación. En general, los efectos de la materia orgánica sobre los elementos traza, como el As, dependerán de su composición cualitativa (Cui y Jing, 2019). La fracción orgánica de alto peso molecular retendrá los elementos traza de forma efectiva, pero la más soluble y ligera

puede solubilizar elementos, ya sea por quelación (metales) o por desplazamiento (aniones). Dependiendo de la que domine en el suelo serán observables unos efectos u otros sobre la fracción disponible del suelo. Varios estudios indican que ciertos compuestos orgánicos pueden retener As (Cui y Jing, 2019), siendo la complejación más fuerte con el As(III) que con el As(V) (Gao *et al.*, 2016). Gadepalle *et al.*, (2007) encuentran que la aplicación de materia orgánica a los suelos ha conseguido disminuir la movilidad del arsénico. Contrariamente, en otros estudios se ha observado una liberación de As después de la aplicación de compost (Mench *et al.*, 2003; Clemente *et al.*, 2008). También se ha visto que algunos ácidos orgánicos presentes en el suelo pueden competir fuertemente con As(III) y As(V) por los sitios activos de adsorción sobre las superficies minerales, pudiendo resultar en una disminución de los niveles de As retenido, especialmente en condiciones ácidas (Wang y Muligan, 2006a). En esta línea, Jin *et al.* (2016) demostraron que la adición de materia orgánica lábil en periodos de anaerobiosis, liberaba As mediante procesos reductores de disolución. Sin embargo, otros autores han demostrado que algunos ácidos húmicos forman complejos arcillo-húmicos que tienen capacidad para retener As (Saada *et al.*, 2003). Esta disparidad de resultados probablemente se deba a la gran heterogeneidad de la materia orgánica del suelo, lo que influye en la especiación y modifica la tendencia hacia la complejación del As (Cui y Jing, 2019).

#### *Concentración de P y otros elementos en el suelo*

La adsorción del arsénico también puede estar condicionada por la presencia de iones competitivos. En particular, el fosfato tiene un comportamiento geoquímico similar al del arseniato, y ambos competirán por los lugares de adsorción o sedes de intercambio en minerales que posean grupos compatibles para la interacción libres (Carbonell *et al.*, 1995; Fitz y Wenzel, 2002; Masue *et al.*, 2007). Según Pigna *et al.* (2006), la introducción de aguas con alta concentración de fosfatos (como las aguas residuales), puede causar el desplazamiento del As de los sitios de adsorción en sedimentos. DeVore *et al.* (2019) obtienen una elevada liberación de As de residuos sólidos de mina tras la adición de fosfato sódico. Estos autores sugieren que la presencia de ciertos iones ambientalmente relevantes como el bicarbonato y, especialmente, el fosfato, puede favorecer la liberación de As a través de mecanismos de desplazamiento competitivo. Dichos iones compiten en las posiciones de intercambio aniónico, y también en reacciones de complejación o retención en óxidos.

Existen otros iones competidores menos eficaces que el fósforo en el desplazamiento del arsénico de las posiciones de cambio, como silicatos (Luxton *et al.*, 2008), materia orgánica (Redman *et al.*, 2002),  $\text{Cl}^-$  y  $\text{NO}_3^-$  (Rubinos *et al.*, 2011) aunque la importancia de estos dos últimos es escasa debido a que se adsorben de forma inespecífica sobre la superficie de los coloides y se lavan rápidamente, mientras que fosfatos y arseniatos presentan una adsorción específica (Moreno, 2010), esto explicaría la menor eficacia en relación al fosfato en la competencia con el arseniato. Otros oxianiones, formados a partir de molibdeno, selenio, vanadio, etc., también pueden competir con el arseniato.

### 1.8 BIOADSORBENTES

Altas concentraciones totales y biodisponibles de arsénico en los suelos constituyen un riesgo potencial de contaminación de los mismos y de las aguas y pueden suponer la entrada de este elemento en la cadena alimentaria (Arco-Lázaro *et al.*, 2016). Los suelos contaminados con arsénico se han tratado utilizando diferentes tecnologías como el lavado del suelo con reactivos alcalinos, ácidos orgánicos e inorgánicos, fosfatos, biosurfactantes y procedimientos de extracción (Jang *et al.*, 2005; Wang y Mulligan, 2009; Mukhopadhyay *et al.*, 2015). En los últimos años, se han realizado varios estudios sobre técnicas de eliminación de arsénico de distintos compartimentos ambientales. Los métodos que se están utilizando actualmente son el intercambio iónico, la fitorremediación, la adsorción, la remediación fitobiana, la precipitación química, los métodos electrocinéticos y la electrocoagulación (Alka *et al.*, 2021).

La elección del tratamiento adecuado viene determinada por diferentes factores, tales como: restricciones para las tecnologías de tratamiento del suelo y el agua, requisitos de las autoridades locales y nacionales, etapa de desarrollo de un país, estrategias locales etc.

La adsorción es una técnica de eliminación de As adecuada, eficiente y económicamente factible, y no requiere adición de productos químicos, constatándose eficacias de adsorción mayores del 95% para la eliminación de arsenito y arseniato (Kumar *et al.*, 2019); en ella se utiliza un sólido como adsorbente para eliminar sustancias solubles en agua, que se unen a la superficie por fuerzas electrostáticas o de Van der Waals. Los factores que influyen en la eficacia de esta técnica son variados: el período de exposición, el pH de actuación, la presencia de otras especies químicas, la dosis de adsorbente, la concentración inicial de arsénico y la temperatura (Sarkar y Paul, 2016). En cuanto al tipo de adsorbente utilizado, éstos han sido muy variados, tal y como señalan Alka *et al.* (2021) en un artículo de revisión: óxidos metálicos

recubiertos de arena, sorbentes a base de óxido de hierro, hierro de valencia cero, toba zeolítica rica en clinoptilolita, compuestos de hierro/olivino, carbón activado, aluminio activado y residuos agrícolas. Dentro de este tipo de técnicas se encuentran la bioadsorción, la cual consiste en la captación de contaminantes por una biomasa completa (viva o muerta) a través de mecanismos fisicoquímicos como la adsorción o el intercambio iónico. La afinidad del sorbente por el sorbato determina su distribución entre las fases sólida y líquida. La calidad del sorbente viene dada por la cantidad de sorbato que puede atraer y retener en forma inmovilizada.

Debido a las numerosas ventajas de la bioadsorción (alta eficiencia y bajo coste, sobre todo) (Kapoor y Viraraghavan, 1998), en los últimos años se han realizado varios estudios utilizando diferentes bioadsorbentes para la retención de elementos tóxicos, como las algas, bacterias, lodos y distintos residuos agrícolas e industriales.

En los estudios de contaminación por un determinado elemento, es fundamental conocer la capacidad de retención/liberación de dicho contaminante por parte de los suelos o de cualquier tipo de material, incluso los que sean una posible fuente del contaminante como los estériles resultantes de la actividad minera, sobre todo cuando estos estériles serán utilizados para recuperar las áreas degradadas. El grado en que estos materiales actúen como filtros, reteniendo los contaminantes e impidiendo su paso al agua, va a depender, no sólo del tipo de contaminante, sino de propiedades del propio suelo/material, tales como pH, presencia de otros iones en la solución, selectividad con respecto al metal, etc, lo que hace necesario un estudio a este respecto. Hay que destacar que este papel de retención y filtrado de contaminantes puede potenciarse mediante la adición de sustancias con propiedades bioadsorbentes, tal y como se comentó anteriormente. Se recomienda que, si los suelos/materiales no tienen una elevada capacidad para retener contaminantes, se elijan como bioadsorbente residuos que se produzcan abundantemente en la zona en la que se actuará, lo que facilitaría el aporte del adsorbente y la valorización de dichos residuos. Por ejemplo, se ha verificado que la conjunta de concha de mejillón, paja y lodos de depuradora a escombreras de mina con pirita aumenta la adsorción y retención de Pb, Cu y Cd, debido al aumento del pH y de la capacidad de intercambio catiónico (Vega *et al.*, 2009). En el Departamento de Edafología de la EPS-Lugo, se han realizado varios estudios sobre la capacidad de adsorción de diferentes materiales residuales provenientes de la industria forestal, agrícola e industrial en relación a distintos metales y metaloides (As, Cr, Hg, Cu, Cd...) (Seco-Reigosa *et al.*, 2014; Núñez-Delgado *et al.*, 2015; Cutillas-Barreiro *et al.*, 2016; Romar-Gasalla *et al.*, 2018). Los resultados han sido muy satisfactorios con varios de los

biomateriales utilizados, como la corteza de pino, conchas de mejillón y cenizas de fitomasa lo que abre posibilidades de su utilización en la recuperación de ambientes contaminados.





## **2 JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS**



## 2 JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

### 2.1 JUSTIFICACIÓN

La minería a cielo abierto provoca un gran impacto ambiental, pues elimina completamente el suelo, la cubierta vegetal y la biodiversidad y altera fuertemente el ciclo hidrológico y el pasaje. Además, esta actividad genera una gran cantidad de material estéril que se deposita en escombreras, las cuales causan también una enorme intrusión en el entorno al tratarse de una acumulación de material muy difícil de revegetar y que puede contaminar los suelos y cursos de agua circundantes.

La mina de lignito de As Pontes se explotó entre 1976 y 2007. La extracción del lignito llevó asociada la generación de un gran volumen de material estéril que se depositó en una gran escombrera exterior, que tiene una superficie de 1150 ha y alberga un volumen de estériles de 720 Mm<sup>3</sup>. Parte de este material presenta una elevada cantidad de sulfuros, mayoritariamente pirita, que se oxidan tras su exposición a la intemperie y provocan una elevada acidez, que moviliza elementos contaminantes y afectan a la disponibilidad de nutrientes, a la actividad biológica y a la capacidad de formar agregados estables. Todos estos parámetros limitan el establecimiento vegetal, que será fundamental para la reducción y control de la erosión, la estabilización de material sin consolidar, la protección de los recursos hídricos y la integración paisajística. En 1980 comenzaron las tareas de restauración de esta escombrera para su integración en el paisaje, basadas en la gestión selectiva de materiales estériles (evitando la disposición superficial de los ricos en pirita), la adición de tierra vegetal y de diferentes tratamientos (cenizas, encalado, materiales orgánicos...) para mejorar sus propiedades y facilitar la revegetación. En 1992 se seleccionaron parcelas dentro de la escombrera, que se habían construido con distintas estrategias de restauración, con el fin de seguir la evolución de sus propiedades. En 1995 se presentó una tesis doctoral (Monterroso, 1995) que aportó los primeros datos de las características de estas parcelas, por lo que en el presente trabajo se realizará un seguimiento de las mismas pasado un período 20 años para estudiar su evolución.

Por otra parte, interesa conocer la capacidad que tienen estériles piríticos depositados en escombreras de mina para retener contaminantes, tales como metales pesados y metaloides y evitar así su entrada en los cursos de agua y en la cadena trófica. En este sentido, en una segunda parte de este trabajo, se estudiará la eficacia que tienen los estériles piríticos para retener contaminantes como el As(V), elemento que puede liberarse al medio en los procesos de extracción minera o incorporarse a escombreras que se usan como vertederos. Se trata de un semimetal o metaloide que puede presentarse tanto bajo forma orgánica como inorgánica, y dentro de esta última son el As(III) y el As(V) las especies más frecuentes, predominando la última en medios bien aireados. Es un elemento conocido desde hace siglos por su toxicidad debido al riesgo que conlleva para plantas, animales y el ser humano. La movilización de este elemento está regulada por los procesos de adsorción-desorción sobre óxidos metálicos, especialmente óxidos de hierro, abundantes en los estériles piríticos. Estos procesos dependen principalmente de las características del material estéril, del tipo de contaminante, del pH y Eh del medio, de la presencia de otros iones en la disolución del suelo y de la selectividad respecto al metal/metaloide. En este estudio se pretende conocer la capacidad que tiene el material pirítico para retener As(V) a la vez que P o Cr(VI), comparándola con la de distintos suelos de Galicia y con otros materiales que se pueden utilizar como adsorbentes de contaminantes.

Por tanto, este trabajo se estructura en dos partes que tienen como nexo en común el estudio de materiales estériles provenientes de la minería cielo abierto. En una primera parte, se tratará de conocer la evolución en un periodo de 20 años, de las propiedades físico-químicas de Technosoles formados a partir de esos materiales de escombrera, a los que se aplicaron distintas técnicas de restauración. El estudio se centrará en los cambios sufridos en los parámetros físico-químicos generales, así como en el fraccionamiento del aluminio tanto en la fase sólida como en la líquida, a lo largo de esos años; el seguimiento de los metales pesados fue objeto de otro estudio realizado dentro del grupo de investigación. En una segunda parte se tratará de conocer la capacidad que presentan estos materiales de escombrera para adsorber/desorber As(V) y P o As(V) y Cr(VI) incorporados simultáneamente en sistemas binarios. Los resultados se compararán con los de otros adsorbentes (varios residuos agro-forestales e industriales) y con dos suelos de Galicia (forestal y de viñedo).

## 2.2 OBJETIVOS

Los objetivos específicos de este trabajo son:

1-En la escombrera de la mina de As Pontes, realizar un seguimiento de la evolución a lo largo de 20 años de las características físico-químicas la fase sólida y líquida del suelo, centrandó el estudio en las fracciones y especies de aluminio de parcelas sometidas a diferentes estrategias de restauración. Estas estrategias consisten en la construcción de superficies finales a base de: a) materiales estériles sin pirita, previamente seleccionados, para su revegetación directa, b) materiales estériles seleccionados y aplicación posterior de tierra vegetal y c) materiales estériles sin seleccionar y aplicación posterior de tierra vegetal. Además, se realizó el mismo seguimiento en parcelas control, en las que no se efectuó ninguna de estas intervenciones (ni selección de estériles, ni adición de tierra vegetal).

2-Comparar la adsorción/desorción simultánea de As(V)/P y As(V)/Cr(VI) que presentan estériles piríticos de minería a cielo abierto, con la de suelos de Galicia (forestales y de viñedo) y otros materiales residuales (material granítico, concha de mejillón, ceniza de roble, corteza de pino, serrín de pino, residuos de cáñamo y finos de pizarra) y estudiar la competencia del As(V) con el P y con el Cr(VI) y por los sitios de adsorción.





## **3 MATERIAL Y MÉTODOS**



## 3 MATERIAL Y MÉTODOS

### 3.1 RESTAURACIÓN DE LA ESCOMBRERA DE AS PONTES

En este apartado se aporta información de cada una de las parcelas que han sido objeto de estudio, para facilitar la comprensión de los resultados obtenidos en los estudios del seguimiento de la evolución de las propiedades de estas parcelas a lo largo de 20 años.

#### 3.1.1 Localización de la escombrera

La Escombrera Exterior de la mina de As Pontes está localizada en el municipio del mismo nombre dentro de la comarca del Eume en la provincia de A Coruña (Figura 1). Se encuentra en la depresión de As Pontes situada en el valle del río Eume, aproximadamente en la mitad de su recorrido, entre su cabecera en la sierra de O Xistral y su desembocadura en la ría de Ares. Ocupa la antigua cuenca del arroyo Almigonde y está apoyada sobre las masas graníticas de la sierra de O Forgoselo. Tiene una superficie aproximada de 1500 ha.

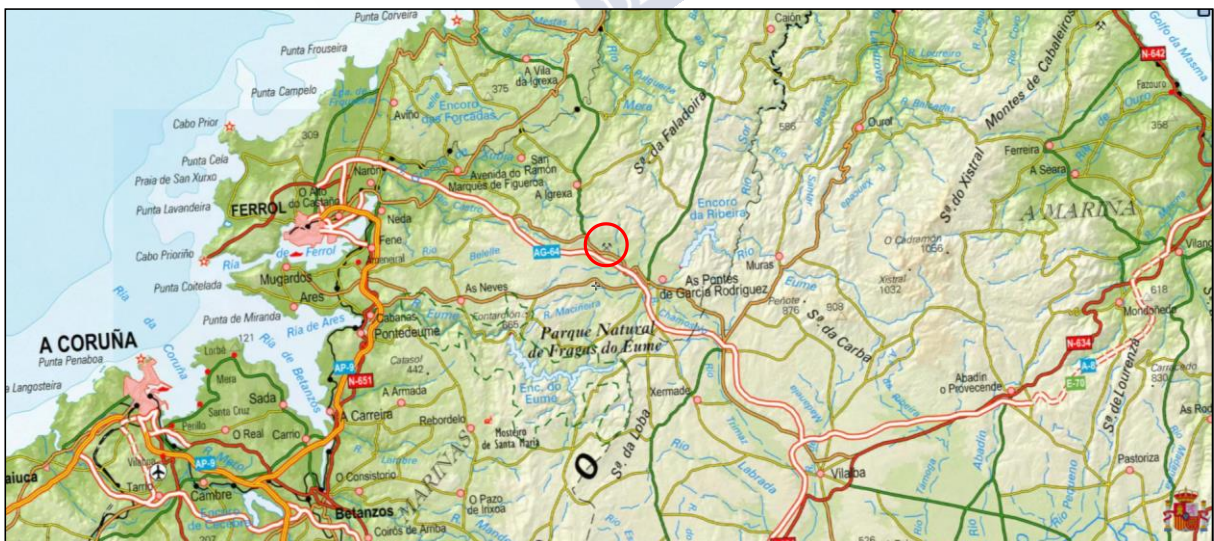


Figura 1. Mapa de situación (fuente SigPac)

### 3.1.2 Parcelas de estudio

La escombrera de As Pontes se dividió en áreas que difieren en edad, tipo de materiales estériles acumulados y técnicas de restauración aplicadas (Val *et al.*, 1988; Gil *et al.*, 1990). El material estéril depositado consiste, principalmente, en sedimentos terciarios ricos en arcillas carbonosas (originalmente situados entre las capas del lignito explotado), sedimentos cuaternarios de origen aluvial o coluvial, así como pizarras y filitas del borde de la cuenca sedimentaria. Parte de este material contiene altas cantidades de pirita. Las tareas de restauración se iniciaron en la década de 1980 y fueron evaluadas posteriormente en un estudio piloto (Monterroso *et al.*, 1999).

Con el objetivo de valorar la eficacia de los procesos de restauración, en 1992 se establecieron 11 parcelas de seguimiento, momento en el que se realizó un primer muestreo de suelo (Monterroso, 1995). La selección de las parcelas se realizó considerando los siguientes criterios:

- el tipo de material apilado
- el tiempo de exposición del material a la intemperie
- el manejo realizado después del apilado del estéril: enmienda básica con ceniza o caliza, abonado orgánico y/o mineral, extendido en superficie de una capa de tierra vegetal
- la vegetación establecida

Para estudiar la evolución de las superficies restauradas a largo plazo, en el presente trabajo se seleccionaron 9 de las parcelas iniciales (Figura 2), realizándose nuevas campañas de toma de muestra de suelo los años 2002 y 2012.

A continuación, se resume las principales características de las parcelas seleccionadas ordenadas por antigüedad (Monterroso, 1995):

**Parcela CSA.** Construida en 1972, los materiales dominantes son sedimentos terciarios muy ricos en materia carbonosa (arcillas carbonosas), con alto contenido pirítico y reacción ácida. En 1982 se llevó a cabo una plantación de especies arbóreas en hoyos de tierra vegetal y posteriormente, en 1983, para mejorar las condiciones superficiales, se aplicó una capa de suelo natural de 20 cm ( $2000 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ ), una enmienda caliza (dosis de  $3 \text{ Mg ha}^{-1}$ ) y fue abonada con NPK (8-15-15) una dosis de  $0.7 \text{ Mg ha}^{-1}$ . La vegetación dominante en 1992 era bosque de *Betula pubescens* y distintas especies de eucalipto. El desarrollo arbóreo era aceptable, sin embargo, el suelo permanecía desnudo en más de un 50% de la superficie de la parcela. La cobertura era muy baja especialmente en la parte inferior del talud, en la que las condiciones de drenaje eran malas y afloraban a la superficie aguas de condiciones de acidez extrema producida

por la oxidación de los sulfuros contenidos en el material subsuperficial. La cobertura era mayor hacia la parte superior del talud, a medida que las condiciones de drenaje mejoraban y la capa de tierra vegetal se hacía más potente.



Figura 2. Localización de las parcelas, año vuelo 2010 (fuente sigpac)

**Parcela CSP.** Junto con la parcela CSA son las parcelas más antiguas, ambas construidas en 1972. El material escombrado presentaba gran heterogeneidad, y estaba formado por una mezcla de sedimentos terciarios más o menos ricos en materia carbonosa, cuaternario de origen aluvial o coluvial, restos de suelos naturales de la zona y cenizas y escorias derivadas de la combustión de lignito, con predominio de unos u otros según la zona de la parcela. Al igual que la parcela CSA, en 1983 se aplicó una capa de suelo natural de 20 cm ( $2000 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ ), una enmienda caliza (dosis de  $3 \text{ Mg ha}^{-1}$ ) y fue abonada con NPK (8-15-15) una dosis de  $0.7 \text{ Mg ha}^{-1}$ . La vegetación dominante en 1992 era bosque de *Pinus radiata* y *Castanea sativa*, plantados en 1982. Su desarrollo arbóreo era bueno y el suelo estaba cubierto por vegetación herbácea en más de un 50% de la superficie, sólo permanecían sin cubrir aquellas áreas donde predominaban las arcillas carbonosas.

En la actualidad se mantiene la misma plantación arbórea (*Pinus radiata* y *Castanea sativa*) y presenta un sotobosque con helechos, brezales, arbustos leguminosos y gramíneas.

**Parcela P104.** Constituida por pizarras del borde de la cuenca con alto contenido en sulfuros y acidez extrema. En 1987 la superficie fue enmendada con cenizas procedentes de la combustión de lignito ( $300 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ ) y se abonó con NPK 8-15-15 ( $1 \text{ Mg ha}^{-1}$ ); en 1991 se realiza una segunda cobertura con cenizas ( $1000 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ ) y se abona con NPK 15-15-15 ( $0.7 \text{ Mg ha}^{-1}$ ). En 1992 la vegetación era pradera mixta con una cobertura vegetal satisfactoria.

En la actualidad la vegetación es pradera con un denso entramado de matorral y monte bajo (*Ulex*, *Cytisus* y *Rubus*) y algún pie aislado de abedul.

**Parcela P205.** Formada por pizarras seleccionadas del borde de la cuenca, en 1987 fueron encaladas con  $3 \text{ Mg}$  de  $\text{CaCO}_3$  por hectárea y abonadas con  $35 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$  de purín y NPK 8-15-15 ( $0.5 \text{ Mg ha}^{-1}$ ), cubierta posteriormente con una capa de  $20 \text{ cm}$  de tierra vegetal. Se repite la adición de NPK en 1988 y en 1990 con dosis de 15-15-15 ( $0.3 \text{ Mg ha}^{-1}$ ) en cada año respectivamente. Se realiza una siembra de pratenses en 1987 existiendo un aprovechamiento de la pradera establecida en 1989 y 1990.

En la actualidad predominan las pratenses junto con matorral y monte bajo (*Ulex* y *Cytisus*) y pies aislados de *Quercus rubra* y *Betula pubescens*.

**Parcela P206.** Al igual que en la parcela anterior el material vertido fue pizarra, pero de peor calidad en este caso. Las dificultades presentadas para el establecimiento vegetal un año después de su construcción, llevaron en 1987 a enmendar con un fertilizante inorgánico (NPK, 8-15-15, una dosis de  $1 \text{ Mg ha}^{-1}$ ) y posteriormente en 1988 a cubrirla con  $30\text{-}40 \text{ cm}$  tierra vegetal (aproximadamente  $4000 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ ), y a añadir una segunda dosis del mismo fertilizante inorgánico ( $0.5 \text{ Mg ha}^{-1}$ ). La vegetación en 1992 era de arbolado (*Castanea sativa*, *Quercus rubra* y *Betula pubescens*) plantado en 1990. Veinte años después el sotobosque consistía principalmente en helechos (*Dryopteris sp.* y *Pteridium sp.*), brezales (*Erica sp.*, *Daboecia cantábrica* y *Calluna vulgaris*), arbustos leguminosos (*Ulex sp.* y *Cytisus sp.*) y gramíneas (*Agrostis sp.* y *Dactylis glomerata*) que cubrieron el 95% de la superficie.

**Parcela TH02.** Formada por pizarra de mala calidad original y cubierta por una capa de tierra de  $10\text{-}15 \text{ cm}$  ( $1500 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ ) en 1988 a la vez que se encala con  $4 \text{ Mg ha}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$ . En 1989 es abonada con NPK 8-24-16 ( $0.5 \text{ Mg ha}^{-1}$ ), repitiendo un año más tarde con NPK 15-15-15 ( $0.3 \text{ Mg ha}^{-1}$ ). En 1992 la vegetación dominante era *Pinus insignis* (plantado en 1988) presentando un desarrollo arbóreo es bueno y con una cobertura del suelo casi total, aunque existían algunas calvas de vegetación en aquellas áreas donde aflora a la superficie la pizarra original.

En la actualidad no sobrevive ningún pie aislado, predominando las pratenses, el matorral y monte bajo (*Ulex*, *Cytisus*).

**Parcela TH03.** Al igual que en el caso anterior el material base es pizarra cubierta en 1989 por una capa de tierra vegetal de 20-30 cm ( $3000 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ ) y abonada con NPK 8-24-16 ( $0.5 \text{ Mg ha}^{-1}$ ) en 1989. Se repite el abonado un año más tarde con NPK 15-15-15 ( $0.3 \text{ Mg ha}^{-1}$ ). La vegetación dominante en 1992 era bosque de coníferas (*Pinus pinaster* y *Pinus radiata*) plantados en 1989 con una cobertura total del suelo. En la actualidad permanecen pies aislados del bosque de coníferas (5 pinos) siendo la vegetación dominante el *Cytisus*.

**Parcela TH04.** Formada por pizarra considera originalmente de buena calidad. Se encaló en 1989 con  $5 \text{ Mg de CaCO}_3 \text{ ha}^{-1}$  y abonó con purín de gallina ( $6 \text{ Mg ha}^{-1}$ ) y abono mineral NPK 8-24-16 ( $0.7 \text{ Mg ha}^{-1}$ ). En 1990 se abonó de nuevo con NPK 15-15-15 ( $0.3 \text{ Mg ha}^{-1}$ ). La vegetación dominante en 1992 era pradera mixta, (*Trifolium repens*, *Festuca arundinacea* y *Dactylis glomerata* en proporción aproximada 1:2:2) con una buena cobertura vegetal. En 2012 las predominan las pratenses, *Ulex* y *Cytisus*.

**Parcela A25.** Es un talud construido a partir de una mezcla de materiales preseleccionados, formada por sedimentos terciarios sin materia carbonosa, pizarras del borde de cuenca y cenizas. En 1989 se siembra con una mezcla de especies pratenses (*Dactylis glomerata*, *Festuca arundinacea* y *Trifolium repens*, en proporción 2:2:1) y leguminosas (*Ulex sp* y *Cytisus sp*) abonando con NPK 8-24-16 ( $0.7 \text{ Mg ha}^{-1}$ ) siendo la cobertura total. En la actualidad soporta una plantación de abedul.

No se aplicó ningún tratamiento adicional a las parcelas durante el periodo de estudio (1992-2012).

### 3.1.3 Muestreo

En todas las parcelas seleccionadas se llevó a cabo un muestreo intensivo en los años 2002 y 2012 para realizar una caracterización química y comparar los resultados con los obtenidos del muestreo de 1992.

Se tomaron ocho muestras compuestas en dos rangos de profundidades (I=0-15 cm, II=15-30 cm). Cada muestra compuesta está formada por diez submuestras tomadas en diez puntos situados en transectos marcados a lo largo de cada parcela.

La muestra tomada en superficie (I) es la más afectada por las tareas de restauración y, con frecuencia, representa el material extendido a posteriori del apilado del estéril, es decir, tierra

vegetal o ceniza. La muestra en subsuperficie (II) representa, generalmente, el estéril original; esta muestra servirá como referencia para evaluar las modificaciones introducidas en superficie por medio de las tareas de restauración. En P206 la cantidad de tierra vegetal colocada hace que en las muestras tomadas a profundidad II incluyan capar superior del suelo mezclada en ocasiones con materiales estériles.

En cada uno de los muestreos, todas las muestras de suelo se secaron a 40°C, se tamizaron a través de una malla de 2 mm y se homogeneizaron, utilizando siempre los mismos métodos analíticos y equipamientos científicos equivalentes.

### 3.1.4 Métodos

En los dos muestreos realizados en las parcelas de la escombrera de la mina de As Pontes (1992, 2012), se siguió la misma metodología. Los parámetros determinados son los siguientes:

#### Fase sólida

**pH.** Este parámetro se determinó en agua y KCl 1 M, utilizando en ambos casos una relación suelo:disolución de 1:2.5, tras diez minutos y dos horas de contacto respectivamente (Gutián-Ojea y Carballas, 1976), mediante un pH-metro de la marca CRISON, modelo 2001.

**Carbono, nitrógeno y azufre totales.** Se han determinado mediante un autoanalizador elemental LECO 2000.

**Caracterización del complejo de cambio.** Para el desplazamiento de los cationes del complejo de cambio (Ca, Mg, Na, K y Al) se ha utilizado una disolución de NH<sub>4</sub>Cl 1 M sin tamponar (Peech *et al.*, 1947). En los extractos se determinaron Ca, Mg y Al por espectrofotometría de absorción atómica y Na y K por espectrofotometría de emisión, mediante un espectrofotómetro Perkin-Elmer 2280. La capacidad de intercambio catiónico efectiva se obtuvo mediante la suma de los cationes básicos más el aluminio (Kamprath, 1970).

**Fósforo disponible.** Se determinó por el método Olsen (Olsen y Sommers, 1982). Consiste en pesar 2.5 g de suelo y añadir 50 mL de NaHCO<sub>3</sub> 0.5M a pH 8.5 agitando durante 30 minutos y filtrando a continuación. El fósforo extraído se determinó por espectrofotometría visible empleando molibdato amónico para la formación de un complejo fosfo-molíbídico de color azul, usando como reductor ácido ascórbico.

**Fraccionamiento aluminio en la fase sólida.** Las formas de aluminio se estimaron a partir de la extracción con distintas disoluciones selectivas. La nomenclatura que se utiliza para cada fracción es la propuesta por Urrutia *et al.* (1989) y (García-Rodeja y Macías, 1986).

*Aluminio no cristalino total (Alo).* Se estimó a partir de la extracción con oxalato amónico ácido tamponado a pH 3 (Blakemore, 1978). A 1 gramo de suelo se le añadieron 100 mL de oxalato amónico tamponado a pH 3 y se agitó durante 4 horas a oscuras. Al extracto resultante se le añadieron 5 gotas de superfloc al 0,25% y se centrifugó a 2000 r.p.m. durante 10 minutos. En el extracto de oxalato ácido se determinó el aluminio por espectrofotometría de absorción atómica. Con este método se extraen complejos coloidales, distintos óxidos amorfos e hidratados, aluminosilicatos no cristalinos, aluminio de las intercapas minerales y formas ligadas a la materia orgánica.

*Aluminio ligado a la materia orgánica (Alp).* Se estimó a partir de la extracción con pirofosfato sódico a pH 10 (Bascomb, 1968). La extracción consistió en agitar 1 g de suelo con 100 mL de pirofosfato sódico durante 16 horas. Al extracto obtenido se le añadieron 2 gotas de superfloc al 0.25% y tras centrifugar a 2000 r.p.m. durante 15 minutos se determinó el aluminio por espectrofotometría de absorción atómica.

*Aluminio no cristalino inorgánico (Alop).* Se obtuvo por diferencia entre las extracciones realizadas con oxalato ácido y pirofosfato sódico (García-Rodeja y Macías, 1986).

*Aluminio ligado a la materia orgánica en forma de complejos de estabilidad media y baja (Alcu).* Se estimó a partir de la extracción con  $\text{CuCl}_2$  0.5 M (Juo y Kamprath, 1979). El método consistió en añadir a 5 g de suelo, 50 mL de la disolución citada, se agitan 5 minutos y se dejan una noche en reposo. Tras agitar de nuevo 30 minutos se enrasó a 50 mL y se determinó el aluminio por espectrofotometría de absorción atómica.

*Aluminio ligado a la materia orgánica en complejos de fuerte estabilidad (Alpcu).* Se obtuvo por diferencia entre el aluminio no cristalino orgánico total (Alp) y el aluminio en complejos orgánicos de media y baja estabilidad (Alcu).

*Aluminio ligado a la materia orgánica en complejos de baja estabilidad (Alla).* El método consiste en agitar durante 2 horas 10 g de muestra con 50 mL de  $\text{LaCl}_3$  0.33M (Hargrove and Thomas, 1981). Se centrifugó durante 15 minutos a 2000 r.p.m y se filtró para llevarlo a un volumen 100 mL. En el extracto obtenido se determinó el aluminio por espectrofotometría de absorción atómica.

*Aluminio ligado a la materia orgánica en complejos de estabilidad media (Alcula)*. Se obtuvo por diferencia entre el aluminio extraído con  $\text{CuCl}_2$  (complejos de estabilidad media y baja), y el aluminio extraído con  $\text{LaCl}_3$  (complejos de baja estabilidad).

### **Fase líquida**

**Obtención de extractos acuosos 1:10.** La fase líquida del suelo se estimó mediante extractos acuosos con una relación suelo:disolución 1:10. Para ello, se pesaron 20 g de suelo tamizado (<2 mm) y seco al aire y se le añadieron 200 mL de agua destilada; se agitaron y se dejaron reposar durante 3 días, posteriormente se filtró a través de un filtro de 0.45  $\mu\text{m}$ . En el extracto acuoso 1:10 obtenido se realizaron las siguientes determinaciones:

**pH.** Se determinó con un pH-metro 2001 de CRISON.

**Conductividad eléctrica.** Se determinó mediante un conductímetro de la marca CRISON, modelo 2202.

**$\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$**  se obtuvieron por espectrofotometría de absorción atómica y  **$\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$** , por espectrofotometría de emisión.

**Flúor total.** Se determinó mediante un electrodo selectivo utilizando el reactivo TISAB IV para fijar la fuerza iónica, descomplejar el fluoruro y ajustar el pH de la disolución entre 5.0 y 5.5 (Orion, 1983).

**Sulfato.** Se determinó mediante turbidimetría previa precipitación con  $\text{BaCl}_2$  (Bardseley y Landcaster, 1960).

**Fraccionamiento y especiación del aluminio en la fase líquida.** Se utilizó la metodología propuesta por Driscoll (1984).

*Aluminio total (AITF).* Para la determinación del aluminio total en muestra filtrada (AITF) se sometió a la muestra a una digestión ácida durante 30 minutos y a continuación se siguió el método colorimétrico del pirocatecol violeta (Dougan y Wilson, 1974). Se tomó un determinado volumen de muestra en función del pH del extracto, se añadieron los distintos reactivos y transcurridos 40 minutos después de añadir el último reactivo se midió el aluminio con espectrofotómetro visible-UV (581 nm).

*Aluminio reactivo (AIR).* Se determinó de forma análoga al aluminio total, pero sin someter las muestras a digestión ácida y realizando la determinación del aluminio 4 minutos después de la adición del último reactivo. Esta fracción está compuesta por monómeros de naturaleza

orgánica (aluminio no lábil: AlnL), y monómeros de naturaleza inorgánica (aluminio lábil: AL).

*Aluminio soluble en ácido (Alsa)*. Se obtuvo por diferencia entre el aluminio total y el aluminio reactivo. Esta fracción comprende polímeros, coloides y/o complejos aluminio-materia orgánica (Driscoll, 1984).

*Aluminio no lábil (AlnL)*. Para separar el aluminio reactivo en monómeros orgánicos (formas no lábiles) e inorgánicos (formas lábiles) se utilizó una resina de cambio catiónico (Amberlita IR-120) colocada en una columna y se siguió el método propuesto por Driscoll (1984). Los extractos acuosos filtrados se pasaron por la resina, forzando la elución para que el tiempo de contacto con la resina no superase 1 minuto, y así evitar que la resina pudiese descomplejar el aluminio ligado a la materia orgánica. El pH y la fuerza iónica de los extractos acuosos no deben modificarse a su paso por la columna. Antes de introducir una nueva muestra se lava la columna con una disolución de NaCl de fuerza iónica similar a la de las muestras que se van a procesar. En el efluente se determina, inmediatamente después del procesado, el aluminio no lábil, de forma análoga al descrito para el aluminio reactivo.

*Aluminio lábil (AL)*. Se determinó por diferencia entre el aluminio reactivo y el aluminio no lábil. Esta fracción está compuesta por monómeros inorgánicos que incluyen complejos de aluminio con  $F^-$ ,  $OH^-$  y  $SO_4^{2-}$  y  $Al^{3+}$ . Para llevar a cabo la distribución del aluminio lábil en especies, se aplicó el programa de cálculo Solmineq-88 (Karaka *et al.*, 1988), a los datos de aluminio lábil, pH y composición iónica de los extractos acuosos.

### **3.2 ESTUDIOS DE COMPETENCIA As(V)/P, As(V)/Cr(VI) POR LOS SITIOS DE ADSORCIÓN DE ESTÉRILES PIRÍTICOS, SUELOS Y RESIDUOS**

#### **3.2.1 Descripción de los materiales utilizados**

Para este estudio se utilizaron los siguientes materiales individuales:

**Material pirítico** apilado en una escombrera de mina. Para este estudio se tomaron muestras de la capa superficial de dicha escombrera (20 cm).

**Suelo forestal** con *Eucalyptus globulus* (Labill), desarrollado sobre roca granítica, procedente de las proximidades del complejo industrial de Alcoa situado en San Cibrao, municipio de Xove (Lugo).

**Suelo de viñedo** desarrollado sobre roca granítica, procedente de la zona de Sober (Lugo).

**Material granítico**, es similar a un horizonte C derivado de la alteración de una roca granítica y fue recogido en Ribadavia (Ourense).

**Residuos finos procedentes del labrado de la pizarra**, suministrados por la empresa Europizarras S.L. (A Fonsagrada, Lugo).

**Concha de mejillón sin calcinar** de distinto diámetro, una gruesa (0.5-3 mm) y otra fina (<1mm), que fue suministrada por la empresa Abonomar S.L de la Illa de Arousa (Pontevedra).

**Cenizas de concha de mejillón**, procedentes de la calcinación de este residuo realizado por la empresa Calizamar S.L. (Boiro, A Coruña).

**Cenizas de fitomasa** procedentes de la combustión de pellets de roble proporcionadas por Polusa (Lugo).

**Corteza de pino**, se utilizó un producto comercial de la marca Geolia (Madrid, España).

**Serrín de pino**, se utilizó un producto comercial de la marca Vitakraft (Bremen, Alemania).

**Residuos de la cosecha del cañamo** procedentes de una plantación situada en el ayuntamiento de Guitiriz (Lugo).

### 3.2.2 Métodos

#### 3.2.2.1 Caracterización de los materiales

##### *Análisis granulométrico y determinación de la textura*

Para obtener la distribución porcentual de las partículas minerales según su tamaño, en el suelo y en la escombrera, y poder deducir su textura, se llevó a cabo la determinación de la composición granulométrica del suelo. Para ello se empleó el método internacional de la pipeta de Robinson, siguiendo la ley de Stokes para las fracciones más finas (limos y arcillas), relativa a la diferente velocidad de sedimentación de las partículas en un medio líquido (Gutián y Carballas, 1976).

Una vez obtenida la distribución porcentual de partículas minerales del suelo, y para determinar el tipo de textura se siguieron los criterios de la clasificación de la Soil Taxonomy (Soil Survey Staff, 1999).

### *Análisis total*

Se determinaron Ca, Mg, Na, P, Al, Cr, As, Ni, Cd, Co, Fe, Mn, Cu, K y Zn totales siguiendo el método EPA 3051, que consiste en realizar una digestión en un microondas con una disolución de HNO<sub>3</sub> al 65%. Las mediciones se realizaron con ICP-Masas.

La determinación de pH en agua y en KCl 0.1 M, C y N totales, P disponible, capacidad de intercambio catiónico, Fe y Al no cristalinos se determinaron por los mismos métodos señalados para la parte de la escombrera (apartado 3.1.4).

Estos análisis de caracterización de los materiales utilizados en este estudio fueron realizados en trabajos anteriores por el mismo equipo de investigación (Quintáns-Fondo *et al.*, 2016) y los resultados se pueden ver en las Tablas 1 y 2.

Desde el punto de vista granulométrico, la fracción arena predomina tanto en los suelos de viñedo y forestal como en la escombrera pirítica. En el suelo forestal la fracción menos abundante es la arcilla mientras que en el suelo de viñedo y en la escombrera es el limo. Los tres se clasifican texturalmente como franco-arenosos (Soil Survey Staff, 1999).

En la escombrera, los bajos porcentajes de C y N (0.26 y 0.04 % respectivamente) ponen de manifiesto la escasa presencia de compuestos orgánicos en este material. El suelo forestal presenta unos valores de C y N de 4.22% y 0.33%, respectivamente, valores normales en suelos forestales de Galicia (Macías y Calvo, 1992) mientras que en el suelo de viñedo estos porcentajes son de 2.94% y 0.23% para C y N, respectivamente (Tabla 1).

Como era de esperar la escombrera presenta un pH en agua muy ácido (2.97) debido a la presencia de minerales piríticos, mientras que el pH más elevado se obtiene en el suelo forestal (5.65). El pH medido en KCl es menor al medido en agua en todos los casos, lo que es indicador de la presencia de cargas negativas, habitual en los suelos de Galicia. Los resultados obtenidos en los suelos forestal y de viñedo en relación al pH, se justifican por la influencia de los abonos aplicados y de las enmiendas realizadas sobre ellos; así, aunque ambos son de carácter ácido, el mayor pH en el suelo forestal es debido a que previamente este suelo era un terreno agrícola que en su momento fue sometido a encalados. Este hecho también explica los resultados observados en el complejo de cambio, obteniéndose una mayor capacidad de intercambio catiónica efectiva (CICE) en el suelo forestal, el cual presenta también la mayor cantidad de materia orgánica, como se comentó anteriormente. Aunque en los dos suelos el complejo de cambio está dominado por el Ca (Tabla 1), la concentración es claramente superior en el suelo forestal, presentando además una saturación en aluminio relativamente baja en (24.41 %),

menor que la del suelo de viñedo (43.26 %). En el otro extremo se encuentra el material pirítico, con la menor capacidad de intercambio catiónico (3.89  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ ). En este material el catión predominante es el Al (2.87  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ ), seguido a gran distancia del Ca (0.36  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ ), lo que conlleva altas saturaciones del primero (73.68 %).

**Tabla 1. Características generales de dos suelos de Galicia y de material pirítico**

	Suelo Forestal	Suelo de viñedo	Material pirítico
C (%)	4.22	2.94	0.26
N (%)	0.33	0.23	0.04
pH <sub>agua</sub>	5.65	4.48	2.97
pH <sub>pzc</sub>	5.53	4.14	3.46
Ca <sup>2+</sup> ( $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ )	4.37	1.78	0.36
Mg <sup>2+</sup> ( $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ )	0.66	0.24	0.29
Na <sup>+</sup> ( $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ )	0.33	0.14	0.14
K <sup>+</sup> ( $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ )	0.60	0.83	0.24
Al <sup>3+</sup> ( $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ )	1.92	2.28	2.86
CICe ( $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ )	7.88	5.27	3.89
Polsen ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	28.80	147.64	8.80
P ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	423.9	679.3	606.3
Ca ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	708.5	607.1	603.0
Mg ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	830.5	5003	8384
Na ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	515.1	297.6	412.0
K ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	1544	5441	3186
As <sub>T</sub> ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	4.18	3.41	7.0
Cd ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	0.43	0.14	0.08
Cr ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	18.35	41.44	99.0
Cu ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	15.72	521.1	773.0
Ni ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	10.69	21.73	5.0
Zn ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	36.74	49.57	58.0
Mn ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	92.99	305.4	296
ALTF ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	22676	25664	9624
Fe ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	9486	21284	135157
Al <sub>o</sub> ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	4275	2003	563.0
Fe <sub>o</sub> ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	2333	1239	41860

CICe, capacidad de intercambio catiónico efectiva

Teniendo en cuenta los limitantes propuestos por Buol *et al.* (1975) para el desarrollo vegetal, el suelo forestal presentaría valores adecuados de Ca, Mg y K cambiables, mientras que el suelo de viñedo sería deficitario en Mg cambiante. Se observa una alta concentración de P disponible extraído por el método Olsen, especialmente en el suelo de viñedo, y de algunos metales pesados como el Cu, lo que se puede relacionar con la adición de ciertos fitosanitarios (principalmente sulfato de cobre). El estéril pirítico es deficitario en cationes básicos y en fósforo disponible, con altas concentraciones de metales pesados, especialmente de Cu, Fe y Cr

totales y de un metaloide como el As. También se puede destacar en este material la presencia de elevadas concentraciones de Fe no cristalino (Fe<sub>o</sub>), mientras que el suelo forestal presenta las concentraciones más elevadas de aluminio de baja cristalinidad (Al<sub>o</sub>).

Tabla 2. Características generales de distintos residuos

	Material granítico	Concha gruesa	Concha fina	Ceniza de concha	Ceniza de roble	Corteza de pino	Serrín de pino	Residuo de cáñamo	Finos de pizarra
C (%)	0.11	12.67	11.43	13.21	11.65	46.95	46.13	36.53	0.2
N (%)	0.04	0.36	0.21	1.13	0.21	0.32	0.03	2.81	0.02
pH <sub>agua</sub>	5.72	9.11	9.39	12.54	11.31	3.99	4.91	8.70	8.61
pH <sub>pzc</sub>	-	-	9.94	-	12.52	4.00	-	9.00	-
Ca <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	0.18	12.64	24.75	39.27	95.03	5.38	5.39	31.15	4.31
Mg <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	0.13	0.58	0.72	4.47	3.26	2.70	1.37	3.67	0.31
Na <sup>+</sup> (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	0.27	5.24	4.37	19.92	12.17	0.46	0.66	4.19	0.63
K <sup>+</sup> (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	0.31	0.31	0.38	2.61	250.7	4.60	1.55	21.82	0.31
Al <sup>3+</sup> (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	1.63	0.04	0.03	0	0.07	1.78	0.05	<0.001	0.01
CICe (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	2.53	18.82	30.25	69.28	361.2	14.92	9.02	60.83	5.57
Polisen (mg kg <sup>-1</sup> )	2.56	23.21	54.17	534.6	462.83	70.45	11.47	339.48	0.93
P (mg kg <sup>-1</sup> )	88.62	186.5	101.5	1617	663.7	<0.01	88.04	1935	661.3
Ca (mg kg <sup>-1</sup> )	<0.01	298085	280168	247.859	136044	2319	8088	13258	2810
Mg (mg kg <sup>-1</sup> )	355	1020	980.6	5286	26171	473.6	164.4	6987	11,797
Na (mg kg <sup>-1</sup> )	102	5508	5173	8074	2950	68.92	98.35	663.0	53.72
K (mg kg <sup>-1</sup> )	1434	80.57	202.1	896	99515	737.8	540.7	10438	991.3
As (mg kg <sup>-1</sup> )	3	0.48	1.12	1.71	8.36	<0.001	0.39	0.76	3.1
Cd (mg kg <sup>-1</sup> )	<0.001	0.02	0.07	63.09	19.93	0.13	50.82	0.08	95.18
Cr (mg kg <sup>-1</sup> )	3	1.32	4.51	4596	36.28	1.88	234.2	8.66	54010
Cu (mg kg <sup>-1</sup> )	7	3.20	6.72	31.75	146.33	<0.001	14.87	18.06	30.95
Ni (mg kg <sup>-1</sup> )	1	5.64	8.16	3421	69.25	1.86	260.6	8.03	24737
Zn (mg kg <sup>-1</sup> )	18	7.71	7.66	18.75	853.0	6.98	0	73.86	36.89
Mn (mg kg <sup>-1</sup> )	24	5.70	33.75	18.67	10554	30.19	5.19	577.1	28.46
ALTF (mg kg <sup>-1</sup> )	5981	93.89	433.2	3421	14966	561.1	260.7	2307	24737
Fe (mg kg <sup>-1</sup> )	3505	170.37	1855	4596	12081	169.8	234.2	2061	54010
Al <sub>o</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )	1425	85.00	178.3	1733	8323	315.0	112.5	273.0	730.6
Fe <sub>o</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )	224	42.67	171.0	1659	4233	74.02	15.62	322.2	1256

CICe, capacidad de intercambio catiónico efectiva

En cuanto a los residuos, el contenido de C y N es muy elevado en la corteza, en el serrín de pino y en el cáñamo; la concha y las cenizas (de roble y de concha) presentan valores intermedios de ambos elementos, mientras que en el material granítico y en los residuos de pizarra los valores son muy bajos. La corteza de pino presenta el pH en agua más bajo (3.99), le sigue el serrín (4.91) y el material granítico (5.72), mientras que los residuos de pizarra, cáñamo, y especialmente los dos tipos de cenizas y la concha de mejillón presentan un pH elevado (pH>8 en todos los casos) (Tablas 1 y 2). Los valores de CICe presentan una tendencia similar al pH, siendo los más elevados en las cenizas y los más bajos en el material granítico

(Tablas 1 y 2). La saturación del complejo de cambio por Al es del 11.9% en la corteza y 31.5% en el material granítico, siendo despreciable en el resto de los materiales residuales. El P Olsen (disponible) es elevado en todos los casos, a excepción del material granítico, con los mayores valores obtenidos en las cenizas y en el cáñamo.

En cuanto a los metales pesados totales, el elemento que predomina en la mayoría de los residuos es el Fe (a excepción del cáñamo y serrín de pino donde predomina el Mn y Ni respectivamente), seguido de Mn (en ceniza de roble), Zn (en concha de mejillón) o de Cr (ceniza de concha y residuos de pizarra). Destacan los dos tipos de cenizas y los residuos de pizarra, por presentar concentraciones mucho más elevadas de prácticamente todos los metales pesados, así como de Fe y Al no cristalinos.

#### 3.2.2.2 Ensayos competitivos As(V)/P o As(V)/Cr(VI)

Para estudiar la competencia del As(V) con el P o con el Cr(VI) por los sitios de adsorción de los diferentes materiales se siguió una metodología similar a la propuesta por Arsenen y Krogstrad (1998). Se añadieron conjuntamente a cada una de las muestras, concentraciones crecientes de As(V)/P o As(V)/Cr(VI) (0; 0.5; 1.5; 3 y 6 mmol L<sup>-1</sup>). Para ello se agitaron 3 gramos de cada muestra con 30 mL de una disolución de NaNO<sub>3</sub> 0.01 M en la que se incorporó la misma concentración de As(V) y P o de As(V) y Cr(VI) (concentración en mmol L<sup>-1</sup>: 0-0; 0.5-0.5; 1.5-1.5; 3-3 y 6-6).

Las muestras se agitaron durante 24 horas. Una vez agitadas, las suspensiones obtenidas se centrifugaron a 4000 r.p.m. durante 15 minutos, y a continuación se filtró el sobrenadante. En la disolución de equilibrio se determinó el pH, con un electrodo de vidrio; el carbono orgánico disuelto (DOC) con espectrofotómetro UV-1201 visible, con una longitud de onda de 400 nm y la concentración de As(V), P y Cr(VI) mediante ICP-Masas.



## **4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN**



## 4.1 EVOLUCIÓN DURANTE 20 AÑOS DE LAS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DE PARCELAS REFORESTADAS EN LA ESCOMBRERA DE LA MINA DE LÍGNITO DE AS PONTES (A CORUÑA)

Este apartado ha sido publicado en *Land Degradation & Development* 27: 45-53, 2016.

<https://doi.org/10.1002/ldr.2472>



LAND DEGRADATION & DEVELOPMENT

*Land Degrad. Develop.* (2016)

Published online in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com) DOI: 10.1002/ldr.2472

### EVOLUTION OF CHEMICAL CHARACTERISTICS OF TECHNOSOLS IN AN AFFORESTED COAL MINE DUMP OVER A 20-YEAR PERIOD

Ivana M. Rivas-Pérez<sup>1\*</sup>, María J. Fernández-Sanjurjo<sup>1</sup>, Avelino Núñez-Delgado<sup>1</sup>, Carmen Monterroso<sup>2</sup>, Felipe Macías<sup>2</sup>,  
Esperanza Álvarez-Rodríguez<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento Edafología y Química Agrícola, Escuela Politécnica Superior, Universidade de Santiago de Compostela, 27002 Lugo, Spain

<sup>2</sup>Departamento Edafología y Química Agrícola, Facultad de Biología, Universidade de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, Spain

Received: 9 May 2015; Revised: 24 November 2015; Accepted: 24 November 2015



## RESUMEN

La minería a cielo abierto es una de las actividades antropogénicas que mayor impacto ocasiona en el medio ambiente. En los materiales estériles de los yacimientos de carbón, y asociados a los depósitos sedimentarios que son explotados, es frecuente encontrar sulfuros. Estos estériles son apilados en escombreras donde se pueden generar ambientes ácidos dificultando así la recuperación del medio. En la escombrera de la mina de lignito de As Pontes (A Coruña) se realizaron distintas técnicas de restauración para su integración en el paisaje y se seleccionaron una serie de parcelas para hacer un seguimiento de la evolución de sus propiedades. En este trabajo se estudia la evolución a lo largo de 20 años de las propiedades químicas de tres parcelas sometidas a distintas técnicas de restauración y dedicadas a uso forestal. En dos de las parcelas (CSP, con baja concentración de S y CSA, con alta concentración de S) los estériles se depositaron al azar y posteriormente se cubrieron con tierra vegetal, mientras que en la tercera parcela (P206) la técnica de restauración consistió en la gestión selectiva del material estéril, evitando la disposición en superficie del material rico en piritita, y posterior adición de tierra vegetal. Se realizó una toma de muestras en 2002 y otra en 2012 y se compararon los resultados con los obtenidos en 1992. Veinte años después del primer muestreo, la CSA continúa mostrando la mayor acidez (pH agua 3.7-3.9), mientras que en la parcela P206 se obtuvo el pH más elevado (pH agua 5.0). En la capa superficial el C aumentó un 1.1% en P206, un 0.3% en CSP y un 0.2% en CSA. El nitrógeno aumentó un 1% en P206, manteniéndose en las otras dos, y la relación C/N se incrementó en las tres parcelas alcanzando el valor de 17.4 en la CSP. El P, Ca, Mg, K y la capacidad de intercambio catiónico efectiva disminuyeron en 2002 y experimentaron un ligero incremento en 2012, sin recuperar la situación inicial. En cuanto al Al cambiante y la saturación del complejo de cambio en Al, en el transcurso de 20 años se observó un aumento en CSP y P206 y una disminución en CSA, obteniéndose en esta última en 2012 valores de ambos parámetros más bajos que en las otras dos parcelas. La CE y las concentraciones en la disolución del suelo de Ca, Mg, Na, Al y  $\text{SO}_4^{2-}$  disminuyeron en las tres parcelas en los 20 años, especialmente el  $\text{SO}_4^{2-}$  (un 96% en algún caso), siendo la parcela CSA la que mantiene los valores más elevados de estos parámetros. Por tanto, 20 años después del primer muestreo, la parcela que se restauró con la técnica de la selección de los materiales estériles fue la que mostró la menor acidez y los menores problemas derivados de la misma. Así, las características iniciales del material estéril y su gestión parecen ser los principales condicionantes de los resultados obtenidos. Estos hechos confirman la necesidad de una

selección apropiada de materiales estériles para facilitar la restauración adecuada de este tipo de escombreras, evitando la colocación de restos ricos en pirita en la superficie o zonas cercanas a la superficie, que es esencial.

## 1 INTRODUCCIÓN

La importancia del suelo para las sociedades humanas radica no solo en su uso para la producción agrícola y forestal, sino también en otros servicios ecosistémicos entre los que cabe destacar su papel como filtro para contaminantes (Keesstra *et al.*, 2012; Brevik *et al.*, 2015a). Entre las principales amenazas que afectan al medio edáfico se encuentra el cambio en el uso del suelo y en la cubierta vegetal, el cambio climático global, los contaminantes y la pérdida de la biodiversidad. Así, los suelos están bajo una creciente presión ambiental, y esto tendrá consecuencias en la capacidad del suelo para continuar cumpliendo con su variedad de funciones y con sus servicios ecosistémicos. Los problemas relacionados con la pérdida de suelo y su degradación han alcanzado tal magnitud que muchos países ya los han incorporado en la agenda de política ambiental (Brevik *et al.*, 2015b). La minería es una actividad antropogénica que provoca un alto impacto ambiental en muchas áreas del mundo, incluyendo la modificación del suelo y la degradación de este a través de transformaciones físicas, químicas y biológicas. Las operaciones mineras afectan a la topografía y a la cobertura superficial (Martín-Moreno *et al.*, 2013; Mastro *et al.*, 2015), al uso del suelo (Guzman *et al.*, 2014; Lechner *et al.*, 2014) y al paisaje y desarrollo de las plantas (de Souza *et al.*, 2013; Milder *et al.*, 2013; Pallavicini *et al.*, 2015). La minería también está implicada en la contaminación del agua debido a los drenajes ácidos de la mina, causando impactos sobre la biodiversidad a escala local (Suárez-Ruiz y Crelling 2008). En algunas zonas mineras y, concretamente, en depósitos sedimentarios, entre los que se incluyen los depósitos de carbón, son comunes los sulfuros y compuestos orgánicos de S. La pirita ( $\text{FeS}_2$ ) es un mineral especialmente relevante, que puede generar drenaje ácido debido a su oxidación cuando entra en contacto con el aire. En este tipo de minería, los materiales estériles y los huecos de la excavación ocupan grandes áreas, causando un gran impacto en los ecosistemas (Keskin y Makineci, 2009). La minería implica un uso temporal de la tierra, por lo que unas tareas de restauración apropiadas pueden conseguir la integración paisajística de las áreas restauradas, con nuevos usos productivos. En estas zonas degradadas derivadas de las explotaciones de carbón, la sucesión natural es generalmente muy lenta, puesto que son necesarios cientos de años para desarrollar un ecosistema rico en

biodiversidad (Maiti, 2013), incluida la restauración o regeneración de suelos (Brevik, 2013; Brevik y Lazari, 2014). Una alternativa más rápida para restaurar la escombrera de la mina puede ser la reforestación, porque el crecimiento de los árboles mejora las propiedades del suelo (Chodak y Niklinska, 2010; Lamb *et al.*, 2011; Haigh *et al.*, 2015; Thomas *et al.* 2015).

Los suelos desarrollados sobre sustratos derivados de actividades humanas (Capra *et al.*, 2015) han aumentado en las últimas décadas (Ibáñez *et al.*, 2015). Los procesos que tienen lugar en este entorno son diferentes de los que ocurren en los suelos naturales (Chaudhuri *et al.*, 2015; Dutta *et al.*, 2015), porque los suelos de medios antrópicos son más jóvenes y no hay un equilibrio entre el material de partida y las condiciones medioambientales (Séré *et al.*, 2010). Los Technosoles son suelos con una fuerte influencia humana, entre los que se incluyen los suelos de mina y urbanos. El incremento de los Technosoles y su impacto sobre el medio ambiente pone de manifiesto la necesidad de promover el estudio del comportamiento y evolución de estos suelos (Jangorzo *et al.*, 2013; Paradelo y Barral, 2013; Huot *et al.*, 2014; Lilić *et al.*, 2014). Recientemente, han incrementado los estudios relacionados con los Technosoles, algunos de ellos relacionados con restauración de áreas degradadas (Paz-Ferreiro *et al.*, 2014; Tsoleva *et al.*, 2014; Zornoza *et al.*, 2015b; Zornoza *et al.*, 2015a), reutilización de residuos (Macía *et al.*, 2014; Rokia *et al.*, 2014), estabilización de contaminantes (Martínez-Sánchez *et al.*, 2014; Vittori Antisari *et al.*, 2014; Wanat *et al.*, 2014) o la búsqueda de nuevos usos (Ondoño *et al.*, 2014).

La mina de lignito a cielo abierto situada en As Pontes (A Coruña), ha producido grandes cantidades de estériles de mina durante más de 30 años, causando graves impactos ambientales, tales como la generación de drenaje ácido de mina. Con el objetivo de disminuir el impacto ambiental de estos materiales y promover su evolución para alcanzar propiedades y funciones cercanas a los suelos naturales, se implementaron diferentes metodologías de restauración (Val *et al.*, 1988; Gil *et al.*, 1990). Monterroso *et al.* (1998) señalaron que las limitaciones más serias para lograr los objetivos de recuperación de la escombrera de la Mina de As Pontes se encontraban en la parte más antigua, que fue construida sin una selección previa del material estéril y por tanto contenía sulfuros en el material dispuesto en superficie, que sufrieron oxidación provocando una elevada acidez, toxicidad por Al y metales pesados, deficiencia de nutrientes, compactación y problemas de hidromorfía estacional debido a su baja permeabilidad. En esos casos, las técnicas de restauración incluyeron el uso de una cubierta de tierra vegetal, a partir de horizontes A ubicados en suelos naturales de la zona, con una

profundidad efectiva del suelo por lo general menor de 20 cm. Por el contrario, los suelos más jóvenes fueron construidos usando estériles libres de sulfuros en superficie y tenían menos limitaciones para el desarrollo de la planta, alcanzando valores de profundidad del suelo superiores a 100 cm (Monterroso *et al.*, 1998). Teniendo todo esto en cuenta, el principal objetivo de este primer trabajo fue estudiar la evolución de las características químicas de tres Technosoles a lo largo de 20 años (desde 1992 a 2012), dos de ellos construidos sin una gestión selectiva de estériles y cubiertos con tierra vegetal, y un tercero fue sometido a la gestión selectiva de estériles, evitando la disposición en superficie de materiales piríticos. Los resultados se compararán con las características químicas de la tierra vegetal utilizada en las tareas de restauración, así como con los suelos naturales del entorno que serán utilizados como referencia.

## 2 MATERIAL Y MÉTODOS

### 2.1 ÁREA DE ESTUDIO

El estudio se realizó en la escombrera de la mina de lignito a cielo abierto de As Pontes (A Coruña) cuya localización es 43° 27' 40 "N, 7° 57' 17" O. La explotación de lignito finalizó en 2007, y la restauración de la escombrera de estériles había comenzado a principios de los años 80 del siglo pasado. La escombrera tiene una superficie de 1150 ha, un volumen de 720 Mm<sup>3</sup>, una altitud media de 160 m y unas pendientes medias del 33.5%.

El clima local es templado húmedo, con una precipitación media anual de 1684 mm y una temperatura media anual de 11.7°C con fuertes fluctuaciones anuales (entre 6.9 y 16.4°C, en términos medios). Los suelos naturales en la zona son ácidos, con bajo contenido en nutrientes y un complejo de cambio saturado en Al (Calvo de Anta *et al.*, 1992). Los tipos de suelo dominantes son Umbrisoles y Leptosoles (IUSS Working Group WRB, 2014).

Las técnicas de restauración de la escombrera de la Mina de As Pontes empezaron en 1980 y fueron descritas previamente por Val *et al.* (1988) y Gil *et al.* (1990). Hasta esa fecha los estériles eran acumulados de forma aleatoria sin criterios de restauración. A partir de entonces las superficies finales de la escombrera se construyeron con estériles previamente seleccionados, evitando los materiales piríticos en las capas más superficiales.

En la escombrera se establecieron 11 parcelas para realizar un seguimiento de las técnicas de restauración utilizadas, de modo que permita conocer cuál de ellas resultó más efectiva para el

desarrollo de los procesos edáficos y para su integración en el paisaje. Para este estudio se seleccionaron tres de estas parcelas cuyo estudio de sus propiedades físico-químicas comenzó en 1992. Estas parcelas han sido denominadas previamente CSP, CSA y P206 (Monterroso y Macías, 1998). Las parcelas CSA (2.9 ha) y CSP (2.6 ha) se establecieron en 1972 y ocupan el área más antigua de la escombrera. Ambas fueron construidas sin una gestión selectiva de los materiales estériles y sin criterios de restauración. Posteriormente, en 1980 comenzaron las labores de restauración, plantando 3 especies arbóreas, *Betula pubescens* en CSA, y *Pinus radiata* y *Castanea sativa* en CSP. La parcela CSA está compuesta mayoritariamente por sedimentos terciarios muy ricos en arcillas carbonosas (principalmente caolinita con contenido variable de carbono, hasta  $60 \text{ g kg}^{-1}$ ) y con alto contenido de pirita, que puede oxidarse después del contacto con el oxígeno del aire, produciendo una fuerte acidificación del sustrato y generando drenajes ácidos que pueden afectar a los cursos de agua y a los suelos circundantes. En la parcela CSP los estériles fueron heterogéneos consistiendo en una mezcla de sedimentos terciarios (con contenidos variables en arcillas carbonosas), sedimentos cuaternarios de origen aluvial o coluvial, cenizas y escorias derivadas de la combustión del lignito, y suelo natural de la zona. En 1983, en las parcelas CSA y CSP se colocó sobre el material estéril unos 20 cm de tierra vegetal (sobre  $2000 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ ), correspondiente al horizonte A de los suelos naturales de la zona; además, estas parcelas recibieron  $3 \text{ Mg ha}^{-1}$  de cal y fertilización inorgánica 8-15-15 en una dosis de  $0.7 \text{ Mg ha}^{-1}$ . En la primera fecha de muestreo (1992), la capa superficial (0-15/20 cm) de las parcelas CSA y CSP mostró unas características estructurales homogéneas, derivadas de la estructura original del horizonte superficial del suelo, tratándose de una estructura granular, especialmente donde existió cobertura vegetal completa; por el contrario, en la zona más profunda (que correspondía a los materiales estériles), dominaba la heterogeneidad de los materiales, con estructuras masivas o agregados redondeados cubiertos por cutanes o incluso materiales sin estructura con textura variable. El drenaje vertical en estas parcelas es prácticamente inexistente (principalmente en CSA), con períodos prolongados de encharcamiento, observándose con frecuencia rasgos hidromórficos con moteados tipo redox. Además, en algunos casos se detectó un movimiento ascendente de agua ácida hacia la capa superficial del suelo.

La parcela P206 (1 ha) fue restaurada realizando una gestión selectiva de los materiales estériles, de modo que los de mayor contenido de S se colocaron en capas más profundas (a más de 1 m de profundidad), reservando para las capas superficiales los estériles de pizarra sin

pirita. En 1987, esta parcela fue fertilizada con NPK, 8-15-15 en una dosis de 1 Mg ha<sup>-1</sup>. En 1988, se cubrió con 30-40 cm de tierra vegetal (sobre 4000 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>), y posteriormente se añadió una segunda dosis del mismo fertilizante inorgánico (0.5 Mg ha<sup>-1</sup>). En 1990 se plantaron 3 especies arbóreas, *C. sativa*, *B. pubescens* y *Q. rubra*. Los rasgos estructurales de la capa superficial en esta parcela fueron similares a los indicados para CSA y CSP, mostrando la capa subsuperficial una notable compactación, que provoca inundación en la superficie durante el período invernal.

Veinte años después del primer muestreo, el sotobosque de las tres parcelas está formado principalmente por helechos (*Dryopteris sp.* y *Pteridium sp.*), brezales (*Erica sp.*, *Daboecia cantábrica* y *Calluna vulgaris*), arbustos leguminosos (*Ulex sp.* y *Cytisus sp.*) y gramíneas (*Agrostis sp.* y *Dactylis glomerata*). Estas especies cubrieron el 10%, 20% y 95% de la superficie de CSA, CSP y P206, respectivamente.

Estas parcelas no recibieron ningún tratamiento adicional durante el periodo de estudio (1992-2012). El contenido medio total de S de la capa superficial (0-15/20 cm) de estas parcelas fue 0.14% para CSA y CSP y 0.03% para P206, siendo un 80% de este S de origen pirítico en todas las parcelas (Monterroso y Macías, 1998).

En la Tabla 1 se pueden observar algunos parámetros determinados en las fase sólida y líquida de la tierra vegetal utilizada en la restauración y del horizonte A de los suelos naturales de la zona. La tierra vegetal estuvo apilada durante un tiempo, lo que provocó algunos cambios en sus características originales tales como cierta degradación de la estructura, disminución de la porosidad, aumento de la compactación, disminución de las concentraciones de C y N y lixiviación parcial de las bases intercambiables.

## 2.2 TOMA DE MUESTRAS Y ANÁLISIS

Se tomaron ocho muestras compuestas a dos profundidades (I = 0-15/20cm y II = 15/20-30/40) en cada una de las tres parcelas. En la mayoría de los casos, las muestras superficiales corresponden a la capa de tierra vegetal colocada sobre los estériles, mientras que las muestras subsuperficiales corresponden a los materiales estériles colocados en profundidad. Sin embargo, la mayor cantidad de tierra vegetal colocada en P206 hizo que esas muestras de tipo II también incluyera esa tierra vegetal, a veces mezclada con materiales estériles. Cada muestra compuesta estuvo formada por diez submuestras tomadas a lo largo de transeptos en cada

parcela. La toma de muestras se realizó en otoño de 2002 y 2012 y los resultados se comparan con los obtenidos en otoño de 1992.

En los tres muestreos se siguió la misma metodología para la toma de muestras, utilizando siempre los mismos métodos analíticos y equipamientos científicos equivalentes. Todas las muestras se secaron a 40°C, se tamizaron a través de un tamiz de 2 mm de diámetro y se homogeneizaron. Se analizaron los siguientes parámetros: pH en agua ( $\text{pH}_{\text{agua}}$ ) y en KCl 0.1M ( $\text{pH}_{\text{KCl}}$ ) (relación suelo: líquido 1:2.5) (Gutián-Ojea y Carballas, 1976); el nitrógeno total (N) y el carbono total (C) se determinaron mediante un autoanalizador (CNS 2000, LECO, St Joseph, MI, USA); la capacidad de intercambio catiónico efectiva (CICE) se calculó como la suma de Ca, Mg, Na, K y Al (Kamprath, 1970) desplazados con 1M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Peech *et al.*, 1947) y determinados utilizando un espectrómetro de absorción atómica de llama (AAAnalyst 200, Perkin-Elmer, St Waltham, MA, USA). El P disponible fue determinado siguiendo el método de Mehlich (1984). La disolución del suelo se obtuvo por medio de extractos acuosos (relación suelo: disolución, 1:10), después de 3 días de contacto. Los extractos se filtraron a través de un papel de 0.45  $\mu\text{m}$  de diámetro y en ellos se determinaron: pH (mediante un pH-metro), conductividad eléctrica (CE) (utilizando un conductivímetro), Ca y Mg (por espectrofotometría de absorción atómica), Na y K (por espectrofotometría de emisión atómica), Al total (espectrofotometría UV-visible después de la formación de un complejo coloreado con pirocatecol; Dougan y Wilson, 1974) y  $\text{SO}_4^{2-}$  por espectrofotometría UV-visible (Bardsley y Lancaster, 1960).

### 2.3 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Los análisis estadísticos se realizaron utilizando el paquete de software SPSS 21 (IBM, Armonk, NY, EE.UU.). Se realizaron diferentes análisis de varianza de una vía, así como pruebas de homogeneidad de varianza y el test post-hoc de Tukey (utilizado para comparar grupos,  $\alpha = 0.05$ ). Los análisis se complementaron con la prueba T de Student ( $\alpha = 0.05$ ) y el análisis multivariante (donde la comparación de las medias se realizó utilizando la prueba de Tukey,  $\alpha = 0.05$ ). También se realizó un análisis de correlación bivariadas para las diferentes propiedades del suelo, calculando el coeficiente de correlación de Pearson. Las diferencias se consideraron significativas para  $p = 0.05$  y  $p = 0.01$ .

### 3 RESULTADOS

#### 3.1 FASE SÓLIDA

Los valores de  $\text{pH}_{\text{agua}}$  correspondientes al primer y tercer muestreo (1992 y 2012, respectivamente) fueron similares para todas las parcelas, con un ligero descenso en 2002, que fue significativo ( $p < 0.05$ ) en la capa subsuperficial de la parcela P206 (Figura 1). En 2012, CSP y P206 presentaron valores de  $\text{pH}_{\text{agua}}$  alrededor de 4.4, que son próximos a los obtenidos en la tierra vegetal y en los suelos naturales del entorno (Tabla 1), mientras que en CSA se obtuvieron valores de  $\text{pH}_{\text{agua}} < 4$  durante todo el período de estudio. Los valores de  $\text{pH}_{\text{KCl}}$  se comportaron de forma similar a los del  $\text{pH}_{\text{agua}}$ .

Tabla 1. Valores medios de parámetros estudiados en a la capa superficial del suelo utilizado en las tareas de restauración y valores medios en suelos naturales de la zona

Propiedades Químicas (valores medios)		Capa superficial	Suelo natural de la zona
Fase sólida del suelo	$\text{pH}_{\text{agua}}$	4.85	4.25
	$\text{pH}_{\text{KCl}}$	4.23	3.68
	C ( $\text{g kg}^{-1}$ )	28.97	10.80
	N ( $\text{g kg}^{-1}$ )	3.27	0.83
	Al ( $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ )	1.56	7.92
	$\text{Ca}^{2+}$ ( $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ )	0.89	3.04
	$\text{Mg}^{2+}$ ( $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ )	0.49	1.02
	$\text{Na}^+$ ( $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ )	0.82	0.20
	$\text{K}^+$ ( $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ )	0.47	0.72
	CICe ( $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ )	4.23	12.90
	%Al	40.16	61.44
Fase líquida del suelo	pH	5.18	6.3
	CE ( $\text{dSm}^{-1}$ )	0.153	0.18
	$\text{SO}_4^{2-}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	26.27	14.3
	Al ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0.63	0.19
	Ca ( $\text{mg L}^{-1}$ )	7.05	7.3
	Mg ( $\text{mg L}^{-1}$ )	3.01	5.0
	Na ( $\text{mg L}^{-1}$ )	11.24	11.2
K ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0.24	5.2	

CICe, capacidad de intercambio catiónico efectiva; CE conductividad eléctrica

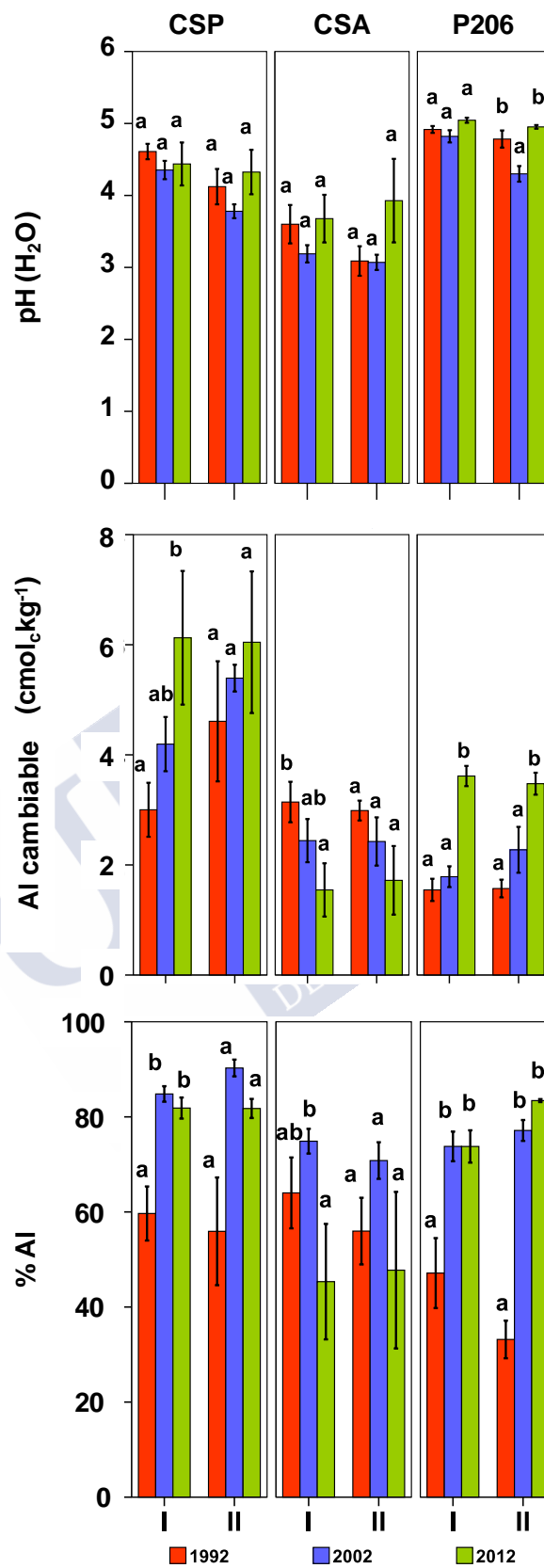


Figura 1. pH<sub>agua</sub>, Al cambiante y saturación en Al en todas las parcelas de la escombrera, en las dos profundidades y los tres años de muestreo. (Las letras diferentes indican diferencias significativas entre cada año de muestreo)

El contenido de carbono que presentan las 3 parcelas en ambas capas osciló en términos medios entre 28 y 46 g kg<sup>-1</sup> (Tabla 2) en todo el período de muestreo, con escasas diferencias entre años, parcelas y capas. En CSA y CSP se observa un ligero incremento en 2002 y de nuevo un descenso en 2012, mientras que en la capa I de P206 el C incrementa ligeramente de forma continuada; esta capa fue la única que experimentó un aumento significativo en el contenido de C durante los 20 años de estudio (Tabla 2). La concentración de nitrógeno osciló entre 1 y 4 g kg<sup>-1</sup>, considerando las dos capas de las tres parcelas en todo el período de muestreo, con pocas fluctuaciones durante los 20 años (Tabla 2). Las capas superficiales de las parcelas CSP y CSA mantienen la concentración inicial de N a lo largo de todo el período de estudio; en P206 se obtiene en el último muestreo, y en ambas capas, valores significativamente mayores ( $p < 0.05$ ) que en CSP, de modo que en P206 el N incrementó en la capa superficial en 1 g kg<sup>-1</sup> en los 20 años, hasta situarse en 4 g kg<sup>-1</sup> (Tabla 2), valor muy próximo a los 5 g kg<sup>-1</sup> de los suelos naturales de la zona (Calvo *et al.*, 1992). La relación C/N oscila entre 8.5 y 23.4, considerando las dos capas de las tres parcelas durante todo el período de estudio, obteniéndose las relaciones más altas en la parcela CSP y las más bajas en la P206 (Tabla 2). En la capa superficial se observa un incremento de C/N en las tres parcelas en los 20 años, presentando en el último muestreo la parcela CSP un valor medio de 17.4, que son superiores a los encontrados en los suelos naturales de la zona (C/N = 13.1, Tabla 1), mientras que las parcelas CSA y P206 presentan relaciones C/N de 13.5 y 11, respectivamente (Tabla 2).

La capacidad de intercambio catiónico efectiva (CICE) osciló entre 2.4 y 9.8 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> considerando todas las muestras (Tabla 2). Los valores medios de CICE obtenidos en 2012 en la capa superficial (0-15/20 cm) de CSA y P206 (3.3 y 5.0 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>, respectivamente) fueron inferiores a los correspondiente a CSP (7.4 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>) y también son inferiores a los valores medios encontrados en suelos naturales de la zona (12.90 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>, Tabla 1). De hecho, en 2012 la parcela CSA presentó en ambas profundidades el modificador *e* de Buol, que se refiere a un valor de CICE < 4 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>, considerado como valor límite para el desarrollo óptimo de las plantas (Buol *et al.*, 1975).

Tabla 2. Valores medios y desviación estándar en algunos parámetros determinados en la fase sólida de las parcelas estudiadas  
(I = 0-15/20 cm y II = 15/20-30/40 cm)

	CSP						CSA						P206						
	1992		2002		2012		1992		2002		2012		1992		2002		2012		
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	
C (g kg <sup>-1</sup> )	Media	29.9	42.6	45.7	42.0	32.8	27.9	34.8	28.0	43.6	34.6	37.4	26.8	28.0	30.0	33.0	24.6	39.1	28.7
	STD	1.0	3.1	1.0	0.9	0.5	0.7	0.5	1.6	1.2	1.6	1.5	1.4	0.6	0.5	0.6	0.4	0.4	0.5
N (g kg <sup>-1</sup> )	Media	2.2	1.8	2.8	2.6	2.0	1.5	3.4	2.0	3.2	2.6	2.7	1.9	3.3	3.3	3.0	2.5	3.5	2.9
	STD	0.09	0.09	0.06	0.06	0.07	0.07	0.06	0.10	0.08	0.12	0.08	0.08	0.05	0.06	0.06	0.05	0.02	0.04
Ca <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	Media	1.2	3.3	0.2	0.2	0.5	0.5	1.5	2.1	0.3	0.4	0.9	0.9	0.8	1.0	0.2	0.2	0.5	0.1
	STD	1.3	3.8	0.3	0.3	0.1	0.1	1.9	2.3	0.1	0.3	0.5	0.7	0.2	0.3	0.1	0.1	0.5	0.1
Mg <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	Media	0.3	0.5	0.1	0.1	0.3	0.3	0.3	0.7	0.2	0.3	0.4	0.4	0.2	0.8	0.1	0.1	0.3	0.1
	STD	0.26	0.42	0.07	0.07	0.04	0.08	0.10	0.96	0.06	0.19	0.16	0.14	0.12	0.73	0.09	0.05	0.09	0.02
Na <sup>+</sup> (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	Media	0.2	1.0	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.3	0.2	0.2	0.1	0.1	0.5	1.1	0.2	0.3	0.1	0.1
	STD	0.13	2.41	0.02	0.02	0.01	0.02	0.12	0.37	0.03	0.07	0.05	0.01	0.51	1.11	0.04	0.03	0.04	0.03
K <sup>+</sup> (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	Media	0.3	0.5	0.2	0.1	0.4	0.4	0.2	0.1	0.1	0.0	0.3	0.3	0.4	0.6	0.1	0.1	0.4	0.3
	STD	0.17	0.57	0.03	0.03	0.07	0.09	0.10	0.09	0.03	0.02	0.03	0.03	0.26	0.42	0.03	0.05	0.02	0.02
Cl <sub>ce</sub> (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	Media	5.0	9.8	5.0	6.0	7.4	7.3	5.2	6.2	3.2	3.3	3.3	3.4	3.4	5.1	2.4	2.9	5.0	4.2
	STD	2.0	5.1	1.6	0.9	2.6	2.8	1.8	2.9	1.2	1.4	0.6	0.6	0.8	1.7	0.6	1.1	0.9	0.5
P disponible (mg kg <sup>-1</sup> )	Media	11.9	6.6	1.5	1.2	5.0	3.7	10.2	3.9	1.4	1.2	2.9	8.3	22.0	19.2	4.1	5.2	12.1	15.2
	STD	13.7	2.8	0.5	0.3	5.0	2.5	3.7	3.4	0.5	0.5	4.1	12.9	12.8	10.1	0.9	1.5	3.8	4.9

Durante el período de 20 años, el Al intercambiable aumentó en CSP y P206, y disminuyó en CSA (Figura 1). En 2012, los valores medios de Al intercambiables en CSP fueron de 6.1 y 6.0  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$  para capas I y II, 1.5 y 1.7  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$  en CSA, y 3.6 y 3.5  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$  en P206, que son más bajos que los obtenidos en los suelos naturales de la zona y superiores a los de la tierra vegetal (Tabla 1). En los 20 años de estudio aumentó la saturación del Al en las parcelas P206 y CSP (de 50-60% a 80%), y disminuyó en CSA (de 60-70% a 50%) (Figura 1). La saturación de Al en el complejo de cambio de los suelos naturales de la zona fue del 60% (Tabla 1).

En 1992, el Ca intercambiable osciló entre 0.8 y 3.3  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ , disminuyendo claramente durante el último año de muestreo (de 0.1 a 0.9  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ ) (Tabla 2). En 2012, CSA fue la parcela con el valor de Ca intercambiable más alto (0.9  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ ), próximo a la tierra vegetal utilizada en las tareas de restauración (Tabla 1). El Mg intercambiable osciló entre 0.2 y 0.8  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$  en 1992 y entre 0.1 y 0.4  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$  en 2012 para las tres parcelas y las dos profundidades. Se puede observar que en 2012 se recuperan los valores de 1992 en la capa superficial de todas las parcelas (Tabla 2), mientras que en la capa profunda se obtuvo en los 20 años un descenso neto en las tres parcelas. El K intercambiable osciló entre 0.1 y 0.6  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$  en 1992, considerando las tres parcelas y las dos profundidades; veinte años después, los valores medios de K intercambiable oscilaron entre 0.3 y 0.4  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ . Se observa un ligero incremento de K ( $\geq 0.1 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ) desde el inicio al final del estudio en todas las parcelas y capas (Tabla 2), con la excepción de las muestras subsuperficiales de la P206 y CSP que experimentan un descenso medio de 0.3 y 0.1  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$  respectivamente. Los valores obtenidos en 2012 en todas las parcelas son inferiores a los que presentan la tierra vegetal y los suelos naturales de la zona (Tabla 1). El Na intercambiable descendió en todas las parcelas en el período de 20 años, alcanzando valores medios de 0.1  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$  en 2012, valor inferior al obtenido en la tierra vegetal y en los suelos naturales del entrono (Tabla 1).

Teniendo en cuenta los datos anteriores y basándose en los criterios de Buol *et al* (1975) y Sánchez (2003), Ca, Mg y K cambiables en las parcelas estudiadas se encuentran en valores deficitarios o cercanos al déficit.

El P disponible se comportó de manera similar en las tres parcelas, observándose un claro descenso en el primer período de 10 años (1992-2002) y un ligero aumento en el período 2002-2012, aunque no se recuperaron los valores iniciales. En 2012, la parcela P206 presentó los valores más altos en ambas capas (12.1 y 15.2  $\text{mg kg}^{-1}$ , en las capas I y II respectivamente); los

valores más bajos en la capa I se obtuvieron en CSA ( $2.9 \text{ mg kg}^{-1}$ ) y en la capa II correspondieron a CSP ( $3.7 \text{ mg kg}^{-1}$ ). En cualquier caso, los valores de P disponibles fueron bajos a lo largo de todo el período de estudio, si bien son próximos a los valores encontrados en los suelos naturales en la zona, que se caracterizan por bajas concentraciones de P.

### 3.2 DISOLUCIÓN DEL SUELO

El pH en la disolución del suelo osciló entre 2.8 y 6.0 considerando todas las muestras, siendo los valores significativamente más bajos ( $p < 0.05$ ) en CSA, mientras que los más altos se obtuvieron en P206; este parámetro no mostró una tendencia clara durante el período de estudio. Los valores de la CE oscilaron entre 0.02 y  $2.44 \text{ dS m}^{-1}$  considerando todas las muestras, obteniéndose valores significativamente más altos ( $p < 0.05$ ) en la parcela CSA. Este parámetro disminuyó paulatinamente durante el período de estudio en todas las parcelas (Figura 2), siendo los valores obtenidos en 1992 significativamente más altos ( $p < 0.05$ ) que en 2012.

La parcela CSA experimentó el mayor descenso en los valores de CE, con una reducción promedio del 90% en la capa II. En todas las parcelas, los valores correspondientes a la última fecha de muestreo fueron cercanas a los que presentan los suelos naturales de la zona (Tabla 1). La concentración de Ca soluble osciló entre 0.5 y  $71.8 \text{ mg L}^{-1}$ , la de Mg entre 0.5 y  $30.9 \text{ mg L}^{-1}$  y la de Na entre 1.0 a  $16.9 \text{ mg L}^{-1}$ . Las concentraciones correspondientes a estos elementos disminuyeron en todas las parcelas durante el período de estudio (Tabla 3), con valores en 2012 generalmente por debajo de los suelos naturales de la zona, particularmente en el caso de Na y Mg (Tabla 1). Comparando las parcelas, CSA presentó concentraciones significativamente más elevadas ( $p < 0.05$ ) de Ca y Mg en la disolución del suelo a lo largo del estudio, correspondiendo las concentraciones más bajas a la parcela P206 (Tabla 3). Las concentraciones de potasio en la disolución del suelo oscilaron entre 0.2 y  $6.1 \text{ mg L}^{-1}$ . A lo largo de los 20 años, las parcelas CSA y CSP mostraron las mayores concentraciones de K en las tres fechas de muestreo (Tabla 3); en 2012, todas las parcelas mostraron niveles más bajos que los suelos naturales de la zona (Tabla 1).

Tabla 3. Valores medios y desviación estándar (STD) en algunos parámetros determinados en la fase líquida de las parcelas estudiadas (I = 0-15/20 cm, II = 15/20-30/40 cm)

	CSP						CSA						P206						
	1992		2002		2012		1992		2002		2012		1992		2002		2012		
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	
pH	Media	4.9	3.9	4.8	4.1	4.3	4.2	3.7	2.8	3.5	3.3	3.6	3.8	4.3	6.0	5.7	4.8	5.8	5.2
	STD	0.7	1.1	0.3	0.4	0.6	0.6	1.1	0.8	0.5	0.3	0.9	1.5	1.1	1.2	0.6	0.5	0.1	0.1
Ca (mg L <sup>-1</sup> )	Media	8.3	45.2	1.2	2.1	1.5	1.7	49.4	71.8	6.2	9.9	10.7	9.7	5.4	8.7	1.2	3.2	0.6	0.5
	STD	3.9	74.0	0.9	1.1	1.1	0.8	43.7	42.6	2.8	6.4	4.6	4.1	3.8	7.0	1.4	2.2	0.1	0.1
Mg (mg L <sup>-1</sup> )	Media	2.0	9.7	0.7	1.1	0.9	0.9	25.8	30.9	3.3	6.5	2.8	2.6	1.4	4.6	0.9	1.5	0.5	0.5
	STD	1.0	15.6	0.4	0.4	0.5	0.4	29.9	23.4	1.2	4.7	0.7	0.6	1.2	7.8	1.0	1.2	0.1	0.1
Na (mg L <sup>-1</sup> )	Media	4.6	9.4	3.9	2.8	0.9	0.9	10.5	8.3	2.8	1.9	1.0	0.9	5.6	16.9	3.1	2.6	1.5	1.3
	STD	2.0	7.4	0.7	1.2	0.0	0.1	4.7	3.1	0.9	0.5	0.1	0.1	0.8	29.0	1.0	1.2	0.0	0.1
K (mg L <sup>-1</sup> )	Media	4.4	6.1	3.0	2.5	2.6	2.4	5.0	0.4	2.2	1.3	2.6	1.8	0.2	0.3	1.8	1.6	1.7	1.1
	STD	4.5	4.2	0.8	0.6	0.3	0.7	4.4	0.3	0.9	0.9	0.6	0.7	0.1	0.1	0.7	1.4	0.2	0.1

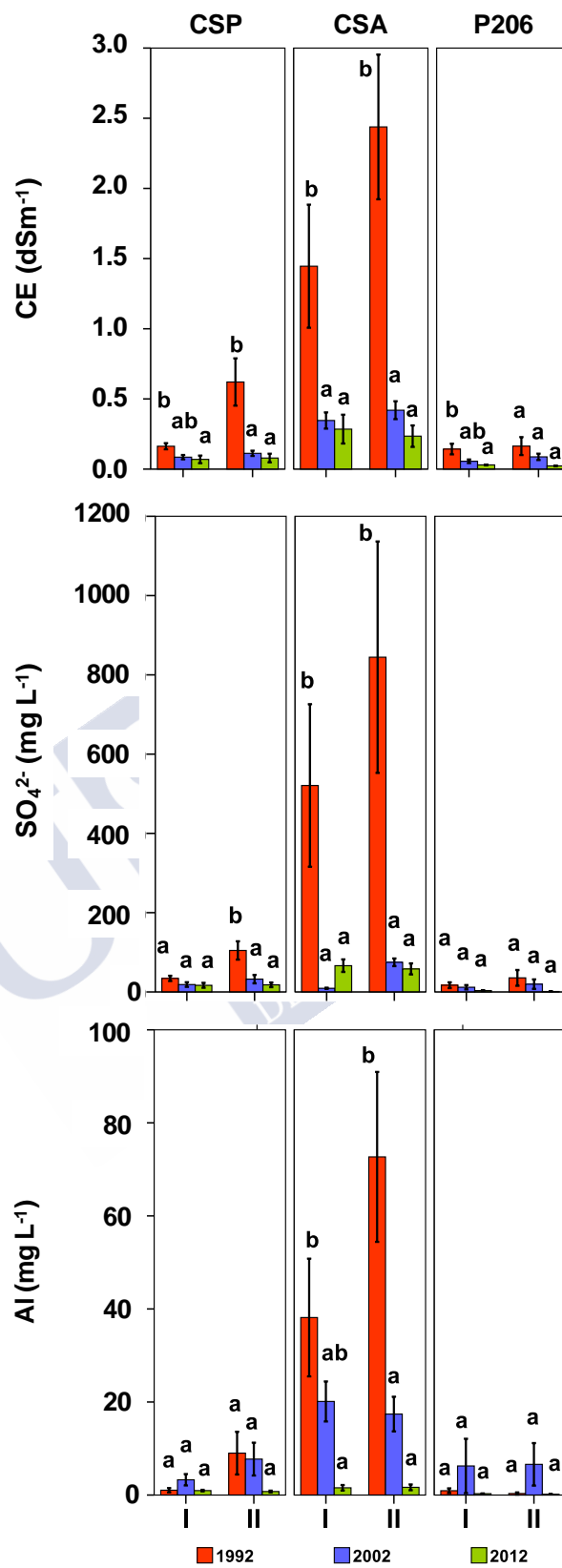


Figura 2. Valores correspondientes a CE, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y Al en la disolución, en todas las parcelas, a ambas profundidades y los tres años de muestreo. (Las letras diferentes indican diferencias significativas entre cada año de muestreo)

El Al total en la disolución del suelo osciló entre 0.2 y 72.7 mg L<sup>-1</sup>.

A lo largo de 20 años, el Al total en la disolución del suelo desciende en las parcelas CSA y CSP (Figura 2), siendo el descenso significativo ( $p < 0.05$ ) en CSA. Durante el período de estudio, el Al total en disolución disminuyó secuencialmente en la parcela CSA, mientras que en las parcelas CSP y P206 experimenta un incremento en el 2002 disminuyendo posteriormente en el año 2012 (Figura 2). La parcela CSA presenta los valores significativamente más elevados ( $p < 0.05$ ) y la P206 los más bajos en todo el período de estudio. En 2012, las concentraciones totales de Al en la disolución del suelo de las capas superficiales fueron similares a las de los suelos naturales de la zona (Figura 2).

Respecto a las concentraciones de sulfato en la disolución del suelo, las parcelas CSA y CSP, experimentaron una disminución significativa ( $p < 0.05$ ) desde el primer muestreo al último.

En 1992 las concentraciones de sulfato oscilaron entre 17 y 841 mg L<sup>-1</sup>, en 2002 entre 9 y 75 mg L<sup>-1</sup> y en 2012 entre 1 y 66 mg L<sup>-1</sup>, considerando las tres parcelas y las dos profundidades (Figura 2). La parcela CSA mostró una concentración significativamente más alta ( $p < 0.05$ ) de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> durante todo el periodo de estudio, mientras que el valor más bajo correspondió a la parcela P206 (Figura 2). Después de 20 años, el descenso de la concentración de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en la disolución del suelo fue de 87%, 82% y 50% en las capas superficiales de las parcelas CSA, P206 y CSP, respectivamente, y 96%, 97% y 83% en las capas subsuperficiales de las mismas parcelas.

#### 4 DISCUSIÓN

La minería de superficie supone una ruptura en los ciclos de nutrientes y puede afectar a la movilización y disponibilidad de distintos elementos en los suelos de mina y a la consiguiente absorción por las especies vegetales empleadas en la restauración (Kumar y Kumar, 2013). En la Mina de As Pontes existen una gran variedad de suelos restaurados con distintos grados de alteración y características físico-químicas (Monterroso *et al.*, 1999). Este trabajo se centra en la evolución de tres parcelas forestales con distinta antigüedad y métodos de restauración (Tabla 1). No se detectaron cambios relevantes en las características físicas del suelo durante el período de estudio (1992-2012). De hecho, estas características estaban más controladas por los materiales de escombrera utilizados y las tareas de restauración realizadas (tales como transporte y aplicación de tierra vegetal en superficie) que por los procesos edafogenéticos. Autores como Séré *et al.* (2010) han descrito una fuerte y muy rápida evolución de los perfiles

de suelo a Technosoles, pero en su caso estaban compuestos por minerales muy finos y muy reactivos y por materiales orgánicos, claramente diferentes de las tres parcelas objeto de este estudio. Los organismos del suelo (entre otros factores) son muy importantes en la edafogénesis de los Technosoles (Brevik, 2013; Leguédois *et al.*, 2016), pues es bien conocida la relevancia de las plantas en la evolución de la estructura del suelo, afectando concretamente al desarrollo de poros tubulares y promoviendo la formación de los agregados en el suelo (Jangorzo *et al.*, 2013). En el presente estudio, se detectó un aumento en la estabilidad de los agregados asociada con el desarrollo de las raíces en la capa superior del suelo, especialmente en la parcela P206. Las parcelas que ocupan las áreas más antiguas de la escombrera en las cuales no hubo una selección de material durante su establecimiento (CSP y CSA) mantienen, después de 20 años, un pH significativamente más bajo que la parcela P206 en la que se han utilizado materiales seleccionados libres de sulfuros. Las escasas variaciones de pH que sufre cada una de las parcelas con el paso del tiempo, en relación con el primer muestreo, no parecen concordar con el descenso significativo que se produce en la CE, sulfato y Al en disolución, y en el Ca, Mg y Na cambiables y en disolución (Tablas 2 y 3, y Figuras 1 y 2). Sin embargo, podría estar relacionado con los mecanismos tampón que operan en estos medios. En CSP y P206, el mecanismo tampón estaba principalmente vinculado a los hidróxidos de aluminio de baja cristalinidad, lo que previene la caída del pH por debajo de 4, lo mismo que ocurre en los suelos naturales de esta zona (Monterroso *et al.*, 1999). En la parcela CSA, la más afectada por la oxidación de la pirita con un pH entre 3 y 4 a lo largo de todo el estudio, los mecanismos tampón pueden estar relacionados con distintos minerales de la fracción arcilla o minerales secundarios de Fe (sistemas tampón Fe/Al o Fe según Ulrich, 1986). Un trabajo realizado por Urrutia *et al.* (1992) en el que analizaban distintos estériles de la mina de As Pontes, señalaban que la capacidad de neutralización potencial excedía al 90% de la capacidad potencial de generación de acidez en la mayoría de los casos.

La parcela P206, en su capa superficial, es la única que presenta un incremento significativo de C del primer al tercer muestreo (Tabla 2), siendo el N en el año 2012 significativamente más elevado que el de CSP (Tabla 2). Kumar y Kumar (2013) observaron un aumento de un 2% en el contenido de C y de un 0.017% en el de N en una escombrera de mina que lleva 10 años en proceso de restauración. La mayor cobertura vegetal de la parcela P206, favorecida por las mejores condiciones ácido-base que presenta, conlleva un mayor aporte de hojarasca y raíces que podrían justificar el aumento de C y N con el tiempo y las mayores concentraciones de N

en relación a las otras dos parcelas. En el caso de CSA y CSP, parte del C que presentan podría proceder de las arcillas carbonosas, tratándose por tanto de una materia orgánica de origen geogénico que puede tardar tiempo en incorporarse al suelo (Rumpel y Kögel-Knaber, 2002). En cualquier caso, los niveles de N y C de las tres parcelas son más bajos que los obtenidos en los suelos naturales de la zona sobre los mismos materiales (Calvo *et al.*, 1992). Esto coincide con lo obtenido en el trabajo de Kumar y Kumar (2013) comentado anteriormente, una escombrera de mina de carbón después de 10 años de restauración, lo que puede relacionarse con la alteración del funcionamiento del ecosistema que provocan las actividades mineras y con la pérdida de la capa de hojarasca que es el principal almacén de C y nutrientes (Kumar y Kumar, 2013). Algunos autores sugieren que la mejora en los contenidos de C y N con el tiempo evidenciaría que el proceso de recuperación es efectivo (Jha y Singh, 1991; Kumar y Kumar, 2013; Mukhopadhyay, 2013).

La baja capacidad de intercambio catiónico efectiva que presentan estas parcelas puede relacionarse con la naturaleza de la arcilla (dominantemente filosilicatos de tipo 1:1) (Monterroso *et al.*, 1993), con el bajo contenido en materia orgánica y con el bajo pH, en el cual estos componentes de carga variable tienen poca carga negativa. En estos medios el Al de cambio y la saturación de Al en el complejo de cambio no están determinados por los valores de  $\text{pH}_{\text{agua}}$ , al contrario de lo que ocurre en los suelos naturales de la zona (Álvarez *et al.*, 1992), pues no se obtienen correlaciones significativas entre Al y  $\text{pH}_{\text{agua}}$  ni considerando el conjunto de las muestras ni cuando se separan por año (Tabla 4). De hecho, pese a la fuerte acidez que presentan CSA y CSP en 1992, la saturación de Al es baja (<65%) (Figura 1) comparada con la de los suelos naturales de la zona (>80%, Álvarez *et al.*, 1992). Con tiempo, la saturación de Al aumentó en todas las parcelas, superando el 80% en 2012, aunque las variaciones de  $\text{pH}_{\text{agua}}$  entre 1992 y 2012 no fueron significativas en cada una de las parcelas (Figura 1). La baja saturación de Al en 1992 podría estar relacionada con la competencia por los sitios de intercambio que ejercen el Ca y Mg liberados durante la alteración mineral. Con el transcurso del tiempo, el lavado/lixiviación de estos elementos o la absorción por la vegetación, provoca un aumento del Al en las posiciones de cambio (Figura 1) (Binkley y Fisher, 2012). Estos procesos podrían explicar la disminución de los niveles Ca, Mg, K y de P disponibles con el tiempo, más evidentes en 2002 (Tabla 2). En el caso de P, su disponibilidad fue baja en todas las parcelas y está altamente afectada por los procesos de adsorción, que son muy intensos en estos suelos de minas (Monterroso *et al.*, 1996; Slazak y Freese, 2015). Con el tiempo, se

produce la alteración de los estériles de mina, de modo que los suelos de mina se enriquecen en oxihidróxidos de Fe y Al (Uzarowicz y Skiba, 2011) que tienen una gran capacidad de adsorber P a pH bajos (Monterroso *et al.*, 1996; Wang *et al.*, 2013), lo que justificaría el descenso observado entre el primer y el tercer muestreo, particularmente en la escombrera CSA, la más ácida.

**Tabla 4. Matriz de correlación entre los parámetros estudiados, para el al conjunto de las muestras (los tres años), y para cada año de muestreo**

Muestreo	pH <sub>agua</sub>	CE	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca (ss)	Mg (ss)	Al Total (ss)
Los tres años						
pH <sub>agua</sub>	1					
CE	-0.555**	1				
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0.452**	0.905**	1			
Ca (ss)	-0.268**	0.809**	0.679**	1		
Mg (ss)	-0.397**	0.874**	0.777**	0.885**	1	
Al Total (ss)	-0.604**	0.865**	0.768**	0.596**	0.720**	1
Año 1992						
pH <sub>agua</sub>	1					
CE	-0.838**	1				
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0.765**	0.902**	1			
Ca (ss)	-0.437**	0.768**	0.620**	1		
Mg (ss)	-0.609**	0.852**	0.748**	0.870**	1	
Al Total (ss)	-0.855**	0.913**	0.810**	0.591**	0.721**	1
Año 2002						
pH <sub>agua</sub>	1					
CE	-0.866**	1				
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0.501**	0.436**	1			
Ca (ss)	-0.697**	0.745**	0.413**	1		
Mg (ss)	-0.683**	0.857**	0.433**	0.704**	1	
Al Total (ss)	-0.519**	0.574**	0.343*	0.457**	0.645**	1
Año 2012						
pH <sub>agua</sub>	1					
CE	-0.837**	1				
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0.822**	0.971**	1			
Ca (ss)	-0.523**	0.781**	0.885**	1		
Mg (ss)	-0.686**	0.839**	0.939**	0.965**	1	
Al Total (ss)	-0.878**	0.918**	0.880**	0.595**	0.699**	1

ss: Disolución del suelo

\* Existe correlación significativa a nivel 0.05 (bilateral)

\*\* Existe correlación significativa a nivel 0.01 (bilateral)

El mayor contenido inicial de sulfuros que presenta la parcela CSA (Monterroso *et al.*, 1993), determina las mayores concentraciones de sulfato obtenidas en esta parcela en todo el período de estudio, ya que es un producto de la oxidación de la pirita (Figura 2). Los procesos de adsorción de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> por los componentes de la fase sólida, de lixiviación y de extracción por la

vegetación serían los responsables del descenso significativo que presenta este anión a lo largo del tiempo. Los niveles de  $\text{SO}_4^{2-}$  se mantuvieron más altos en CSA, probablemente porque los procesos de oxidación de pirita aún no habían terminado en 2012. El sulfato se correlacionó significativa y negativamente con el  $\text{pH}_{\text{agua}}$  y positivamente con CE, Ca, Mg y Al en disolución, que a su vez se correlacionaron entre sí (Tabla 4).

Esto puede relacionarse con el hecho de que los sulfuros existentes en los materiales estériles de las parcelas determinan la composición de la disolución de ataque, debido a su oxidación e incorporación al medio de grandes cantidades de  $\text{H}^+$ , proceso que aumenta enormemente la capacidad disolvente del agua. La disolución ácida producida reacciona con otros minerales, de forma que en el medio de alteración se producen dos procesos simultáneos: i) la oxidación de algunos minerales (sulfuros) que liberan  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{H}^+$  y ii) la alteración de los silicatos provocando la liberación de Si, Al, Ca y Mg (Macías y Calvo, 1992; Monterroso *et al.*, 1999; Ribeiro *et al.*, 2010). Además, hay que tener en cuenta que estas parcelas fueron construidas con materiales estériles que se formaron bajo unas condiciones muy diferentes de las existentes en superficie. Esto crea una situación de inestabilidad que provoca la aceleración de los procesos de alteración mineral, que tienden a alcanzar el equilibrio con las nuevas condiciones ambientales (Monterroso *et al.*, 1999). Como consecuencia de estos procesos, en 1992, parámetros como CE,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Ca, Mg y Al en disolución fueron mucho más altos en la parcela CSA (que tenía un mayor contenido de materiales piríticos y mayor acidez) que en las disoluciones de los suelos naturales de Galicia desarrollados sobre diferentes materiales de partida (Álvarez *et al.*, 1992, 2002). Sin embargo, en 2002 y 2012, los valores de estos parámetros se situaron dentro de los rangos presentados por los suelos naturales, lo que sugiere que la eliminación de compuestos derivados de la oxidación de pirita y la alteración mineral fue relativamente rápida y efectiva, característica de sistemas extractivos y condiciones de alta precipitación. Aunque el drenaje debido al flujo vertical fue limitado en esta parcela, que sufrió frecuentes episodios de encharcamiento, el transporte de agua y solutos podría ocurrir principalmente como flujo lateral superficial y flujo preferente a través de canales. Además, la precipitación, los procesos de adsorción del suelo, así como la absorción de la planta, podrían ayudar a justificar la disminución de la concentración de solutos que tiene lugar en la fase líquida del suelo. La parcela P206 se vio menos afectada por la oxidación de sulfuros, y el proceso principal de alteración/intemperización fue una hidrólisis en condiciones ligeramente ácidas (Monterroso *et al.*, 1999), con una concentración de iones más baja y más similar a la de

los suelos naturales de la zona. La situación de la parcela CSP fue más favorable que la de la CSA en lo que respecta al establecimiento de vegetación, aunque ambas se construyeron con estériles no seleccionados. Esto puede deberse a un menor contenido de S en los estériles utilizados para la construcción de la parcela CSP (Monterroso *et al.*, 1993). De hecho, CSP mostró pocas diferencias significativas con P206 en los tres años, aunque esta última se construyó con estériles sujetos a una selección previa.

## 5 CONCLUSIONES

1. La parcela CSA mantiene después de 20 años. la mayor acidez, conductividad eléctrica y concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$ , Ca, Mg y Al en disolución, lo que puede relacionarse con que fue construida con materiales sin seleccionar, ricos en sulfuros, cuya oxidación provoca elevadas concentraciones de sulfato, además de una disolución ácida, que a su vez altera los silicatos provocando la liberación de Al, Ca y Mg.
2. La parcela P206, construida con materiales seleccionados con medias a bajas concentraciones de S, presenta al final del estudio la menor acidez y las concentraciones más bajas de  $\text{SO}_4^{2-}$  y Al total en disolución.
3. La parcela CSP apenas mostró diferencias significativas con la P206, pese a ser construida con materiales sin seleccionar. Este comportamiento puede relacionarse con la mejor calidad de los estériles comparando con los que se utilizaron en la parcela CSA.
4. Después de 20 años, las tres parcelas mantuvieron limitaciones importantes en sus características químicas, si bien todas presentaron a lo largo de este período de tiempo, una disminución de CE,  $\text{SO}_4^{2-}$  y de Al en la fase líquida.

El presente trabajo destaca la importancia del manejo selectivo de los estériles piríticos en la recuperación de las escombreras de minas de carbón. En ausencia de tales prácticas de gestión, las condiciones iniciales desfavorables permanecen incluso después de 20 años.

## 6 REFERENCIAS

- Álvarez E, García-Rodeja E, Calvo de Anta R. 1992. Parent soil materials and toxic species of Al in acid soils of Galicia (Spain). *Fresenius Environmental Bulletin* 1: 553-558.
- Álvarez E, Monterroso C, Fernández-Marcos ML. 2002. Aluminium fractionation in Galician (NW Spain) forest soils as related to vegetation and parent material. *Forest Ecology and Management* 166: 193-206.
- Bardsley C, Lancaster J. 1960. Determination of reserve sulfur and soluble sulfates in soils. *Soil Science Society of America Journal* 24: 265-268.
- Binkley D, Fisher R. 2012. *Ecology and Management of Forest Soils* fourth Edition. John Wiley y Sons: New York.
- Brevik EC. 2013. Forty years of soil formation in a South Georgia, USA borrow pit. *Soil Horizons* 54: 20-29.
- Brevik EC, Lazari AG. 2014. Rates of pedogenesis in reclaimed lands as compared to rates of natural pedogenesis. *Soil Horizons* 55: 1-6.
- Brevik EC, Calzolari C, Miller BA, Pereira P, Kabala C, Baumgarten A, Jordán A. 2015a. Soil mapping, classification, and pedologic modeling: History and future directions. *Geoderma* 264:256-274.
- Brevik EC, Cerdà A, Mataix-Solera J, Pereg L, Quinton J, Six J, Van Oost K. 2015b. The interdisciplinary nature of soil. *Soil* 1: 117-129.
- Buol SW, Sanchez PA, Cate Jr RB, Granger MA. 1975. Soil fertility capability classification. In *Soil Management in Tropical America.*, Bornemisza E, Alvarado A (eds.). North Carolina State University: Raleigh, North Carolina 6: 126-140.
- Calvo de Anta R, Macías F, Rivero A. 1992. *Aptitud Agronómica de los Suelos de la Provincia de La Coruña* first Edition. Diputación Provincial de A Coruña: A Coruña.
- Capra GF, Ganga A, Grilli E, Vacca S, Buondonno A. 2015. A review on anthropogenic soils from a worldwide perspective. *Journal of Soils and Sediments* 15: 1602-1618.
- Chaudhuri S, McDonald LM, Skousen J, Pena-Yewtukhiw EM. 2015. Soil Organic Carbon Molecular Properties: Effects of Time Since Reclamation in a Minesoil Chronosequence. *Land Degradation & Development* 26: 237-248.
- Chodak M, Niklinska M. 2010. The effect of different tree species on the chemical and microbial properties of reclaimed mine soils. *Biology and Fertility of Soils* 46: 555-566.

- de Souza RG, da Silva DKA, de Mello CMA, Goto BT, da Silva FSB, Sampaio EVSB, Maia LC. 2013. Arbuscular mycorrhizal fungi in revegetated mined dunes. *Land Degradation & Development* 24: 147-155.
- Dougan WK, Wilson AL. 1974. The absorptiometric determination of aluminium in water. A comparison of some chromogenic reagents and the development of an improved method. *Analyst* 99: 413-430.
- Dutta T, Dell CJ, Stehouwer RC. 2015. Nitrous oxide emissions from a coal mine land reclaimed with stabilized manure. *Land Degradation & Development* 27:427-437.
- Gil A, Val-Caballero C, Macías F, Monterroso C. 1990. Influence of waste selection in the dump reclamation at Puentes Mine. In *Reclamation, Treatment and Utilization of Coal Mining Wastes*, Rainbow A (ed.). Elsevier: Rotterdam 3: 203-208.
- Gutián-Ojea F, Carballas T. 1976. *Técnicas de Análisis de Suelos* second Edition. Pico Sacro: Santiago de Compostela, Spain.
- Guzman JG, Lal R, Byrd S, Apfelbaum SI, Thompson RL. 2014. Carbon life cycle assessment for prairie as a crop in reclaimed mine land. *Land Degradation & Development* 27:1196-1204.
- Haigh M, Reed H, Flege A, D'Aucourt M, Plamping K, Cullis M, Woodruffe P, Sawyer S, Panhuis W, Wilding G, Farrugia F, Powell S. 2015. Effect of Planting Method on the Growth of *Alnus glutinosa* and *Quercus petraea* in Compacted Opencast Coal-Mine Spoils, South Wales. *Land Degradation & Development* 26: 227-236.
- Huot H, Simonnot MO, Watteau F, Marion P, Yvon J, De Donato P, Morel JL. 2014. Early transformation and transfer processes in a Technosol developing on iron industry deposits. *European Journal of Soil Science* 65: 470-484.
- Ibáñez JJ, Pérez-Gómez R, Oyonarte C, Brevik EC. 2015. Are there arid land soils in southwestern Europe?. *Land Degradation & Development* 26: 853-862.
- IUSS Working Group WRB. 2014. *World Reference Base for Soil Resources 2014. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps*. World Soil Resources Reports. FAO, Rome. 106.
- Jangorzo NS, Watteau F, Schwartz C. 2013. Evolution of the pore structure of constructed Technosols during early pedogenesis quantified by image analysis. *Geoderma* 207-208: 180-192.

- Jha A, Singh J. 1991. Spoil characteristics and vegetation development of an age series of mine spoils in a dry tropical environment. *Vegetatio* 97: 63-76.
- Kamprath EJ. 1970. Exchangeable aluminum as a criterion for liming leached mineral soils. *Soil Science Society of America Proceedings* 34: 252-254.
- Keesstra S, Geissen V, Mosse K, Piirainen S, Scudiero E, Leistra M, van Schaik L. 2012. Soil as a filter for groundwater quality. *Current Opinion in Environmental Sustainability* 4: 507-516.
- Keskin T, Makineci E. 2009. Some soil properties on coal mine spoils reclaimed with black locust (*Robinia pseudoacacia* L.) and umbrella pine (*Pinus pinea* L.) in Agacli-Istanbul. *Environmental Monitoring and Assessment* 159: 407-414.
- Kumar MJ, Kumar PA. 2013. Physico-Chemical characterization and mine soil genesis in age series coal mine overburden spoil in chronosequence in a dry tropical environment. *Journal of Phylogenetics & Evolutionary Biology* 1: 1-7.
- Lamb E, Kennedy N, Siciliano S. 2011. Effects of plant species richness and evenness on soil microbial community diversity and function. *Plant and Soil* 338: 483-495.
- Lechner AM, Baumgartl T, Matthew P, Glenn V. 2014. The impact of underground longwall mining of prime agricultural land: a review and research agenda. *Land Degradation & Development* 27:1650-1663.
- Leguédou S, Séré G, Auclerc A, Cortet J, Huot H, Ouyard S, Watteau F, Schwartz C, Morel JL. 2016. Modelling pedogenesis of Technosols. *Geoderma* 262: 199-212.
- Lilić J, Cupac S, Lalević B, Andrić V. 2014. Pedological characteristics of open-pit Cu wastes and post-flotation tailings (Bor, Serbia). *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 14: 161-175.
- Macía P, Fernández-Costas C, Rodríguez E, Sieiro P, Pazos M, Sanromán MA. 2014. Technosols as a novel valorization strategy for an ecological management of dredged marine sediments. *Ecological Engineering* 67: 182-189.
- Macías Vázquez F, Calvo de Anta R. 1992. *Suelos de la Provincia de La Coruña* Diputación Provincial: La Coruña, Spain.
- Maiti SK. 2013. *Ecorestoration of the coalmine degraded lands* Springer Science and Business: India.
- Martínez-Sánchez MJ, Pérez-Sirvent C, García-Lorenzo ML, González E, Pérez-Espinosa V, Martínez-López S, Hernández C, Molina J, Martínez LB. 2014. Critical zone remediation

- by using environmental geoengineering projects. *Procedia Earth and Planetary Science* 10: 392-398.
- Martín-Moreno C, Martín Duque JF, Nicolau Ibarra JM, Hernando Rodríguez N, Sanz Santos MÁ, Sánchez Castillo L. 2013. Effects of topography and surface soil cover on erosion for mining reclamation: the experimental spoil heap at El Machorro mine (Central Spain). *Land Degradation & Development* 27(2):145-159.
- Masto R, Sheik S, Nehru G, Selvi V, George J, Ram L. 2015. Assessment of environmental soil quality around Sonepur Bazari mine of Raniganj coalfield, India. *Solid Earth* 6 (3): 811-821.
- Mehlich A. 1984. Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich 2 extractant. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 15: 1409-1416.
- Milder AI, Fernández-Santos B, Martínez-Ruiz C. 2013. Colonization patterns of woody species on lands mined for coal in Spain: Preliminary insights for forest expansion. *Land Degradation & Development* 24: 39-46.
- Monterroso C, Álvarez E, Macías F. 1993. Mine soil characterization in the coal mine dumps of As Pontes (La Coruna) during its reclamation. *Cuadernos Laboratorio Xeolóxico de Laxe* 18: 307-316.
- Monterroso C, Fernández-Marcos ML, Álvarez E. 1996. Factors influencing phosphorus adsorption in mine soils in Galicia, Spain. *Science of the Total Environment* 180: 137-145.
- Monterroso C, Macías F. 1998. Prediction of the acid generating potential of coal mining spoils. *International Journal of Surface Mining, Reclamation and Environment* 12: 5-9.
- 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 Degradation & Development* 9: 441-451.
- Monterroso C, Álvarez E, Fernández-Marcos ML, Macías F. 1999. Geochemistry of aluminium and iron in mine soils from As Pontes, Galicia (N.W. Spain). *Water, Air, and Soil Pollution* 110: 81-102.
- Mukhopadhyay S, Maiti SK, Masto RE. 2013. Use of Reclaimed Mine Soil Index (RMSI) for screening of tree species for reclamation of coal mine degraded land. *Ecological Engineering* 57: 133-142.

- Ondoño S, Bastida F, Moreno JL. 2014. Microbiological and biochemical properties of artificial substrates: A preliminary study of its application as Technosols or as a basis in Green Roof Systems. *Ecological Engineering* 70: 189-199.
- Pallavicini Y, Alday JG, Martínez-Ruiz C. 2015. Factors Affecting Herbaceous Richness and Biomass Accumulation Patterns of Reclaimed Coal Mines. *Land Degradation & Development* 26: 211-217.
- Paradelo R, Barral MT. 2013. Influence of organic matter and texture on the compactability of Technosols. *Catena* 110: 95-99.
- Paz-Ferreiro J, Lu H, Fu S, Méndez A, Gascó G. 2014. Use of phytoremediation and biochar to remediate heavy metal polluted soils: a review. *Solid Earth* 5: 65-75.
- Peech M, Alexander LT, Dean LA, Reed JF. 1947. *Methods of soil analysis for soil-fertility investigations* U.S. Dept. of Agriculture: Washington, D.C.
- Ribeiro J, Ferreira-da-Silva E, Li Z, Ward C, Flores D. 2010. Petrographic, mineralogical and geochemical characterization of the Serrinha coal waste pile (Douro Coalfield, Portugal) and the potential environmental impacts on soil, sediments and surface waters. *International Journal of Coal Geology* 83: 456-466.
- Rokia S, Séré G, Schwartz C, Deeb M, Fournier F, Nehls T, Damas O, Vidal-Beaudet L. 2014. Modelling agronomic properties of Technosols constructed with urban wastes. *Waste Management* 34: 2155-2162.
- Rumpel C, Kögel-Knabner I. 2002. The role of lignite in the carbon cycle of lignite-containing mine soils: evidence from carbon mineralisation and humic acid extractions. *Organic Geochemistry* 33: 393-399.
- Sanchez PA, Palm CA, Buol SW. 2003. Fertility capability soil classification: a tool to help assess soil quality in the tropics. *Geoderma* 114: 157-185.
- Séré G, Schwartz C, Renat J, Ouvrard S, Watteau F, Villemin G, Morel J. 2010. Early pedogenic evolution of constructed Technosols. *Journal of Soils and Sediments* 10: 1246-1254.
- Slazak A, Freese D. 2015. Phosphorus Sorption Kinetics in Reclaimed Lignite Mine Soils under Different Age Stands of *Robinia pseudoacacia*L. in Northeast Germany. *Applied and Environmental Soil Science* 2015: 1-19.
- Suárez-Ruiz I, Crelling JC. 2008. *Applied Coal Petrology: The Role of Petrology in Coal Utilization* Academic Press, Elsevier.

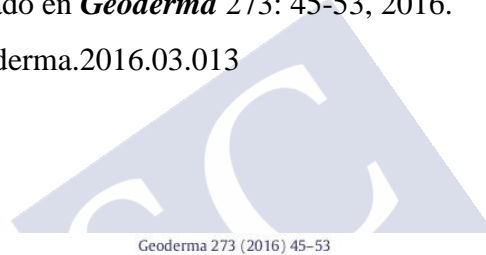
- Thomas C, Sexstone A, Skousen J. 2015. Soil biochemical properties in brown and gray mine soils with and without hydroseeding. *Soil* 1: 621-629.
- Tsolova VT, Hristova MB, Bech Borrás J, Roca Pascual N, Dimitrov Banov M. 2014. Pb, Cu and Zn geochemistry in reclaimed soils (Technosols) of Bulgaria. *Journal of Geochemical Exploration* 144, Part B: 337-344.
- Ulrich B. 1986. Natural and anthropogenic components of soil acidification. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* 149: 702-717.
- Urrutia M, García-Rodeja E, Macías F. 1992. Sulfide oxidation in coal-mine dumps - laboratory measurement of acidifying potential with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and its application to characterize spoil materials. *Environmental Management* 16: 81-89.
- Uzarowicz L, Skiba S. 2011. Technogenic soils developed on mine spoils containing iron sulphides: Mineral transformations as an indicator of pedogenesis. *Geoderma* 163: 95-108.
- Val C, García-Olaizola A, Gil A. 1988. Restauración de la escombrera de la Mina de Puentes. *VIII Congreso Internacional de Minería y Metalurgia*. Oviedo, Spain.
- Vittori Antisari L, Lo Papa G, Ferronato C, Falsone G, Vianello G, Dazzi C. 2014. In situ remediation of polluted Spolic Technosols using Ca(OH)<sub>2</sub> and smectitic marlstone. *Geoderma* 232-234: 1-9.
- Wanat N, Joussein E, Soubrand M, Lenain J. 2014. Arsenic (As), antimony (Sb), and lead (Pb) availability from Au-mine Technosols: a case study of transfer to natural vegetation cover in temperate climates. *Environmental Geochemistry and Health* 36: 783-795.
- Wang X, Liu F, Tan W, Li W, Feng X, Sparks DL. 2013. Characteristics of Phosphate Adsorption-Desorption Onto Ferrihydrite: Comparison With Well-Crystalline Fe (Hydr)Oxides. *Soil Science* 178: 1-11.
- Zornoza R, Acosta J, Bastida F, Domínguez S, Toledo D, Faz A. 2015a. Identification of sensitive indicators to assess the interrelationship between soil quality, management practices and human health. *Soil* 1: 173-185.
- Zornoza R, Acosta JA, Martínez-Martínez S, Faz A, Baath E. 2015b. Main factors controlling microbial community structure and function after reclamation of a tailing pond with aided phytostabilization. *Geoderma* 245-246: 1-10.



## 4.2 FRACCIONAMIENTO Y ESPECIACIÓN DE ALUMINIO EN UNA ESCOMBRERA DE UNA MINA DE LIGNITO: VEINTE AÑOS DE EVOLUCIÓN

Este apartado ha sido publicado en *Geoderma* 273: 45-53, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2016.03.013>



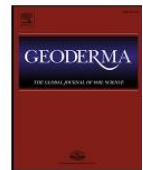
Geoderma 273 (2016) 45–53



Contents lists available at ScienceDirect

Geoderma

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/geoderma](http://www.elsevier.com/locate/geoderma)



Aluminum fractionation and speciation in a coal mine dump: Twenty years of time-course evolution



Ivana M. Rivas-Pérez<sup>a,\*</sup>, María J. Fernández-Sanjurjo<sup>a</sup>, Avelino Núñez-Delgado<sup>a</sup>, Felipe Macías<sup>b</sup>,  
Carmen Monterroso<sup>b</sup>, Esperanza Álvarez-Rodríguez<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Dept. Soil Science and Agricultural Chemistry (Edafología y Química Agrícola), Engineering Polytechnic School, Univ. Santiago de Compostela, 27002 Lugo, Spain

<sup>b</sup> Dept. Soil Science and Agricultural Chemistry (Edafología y Química Agrícola), Faculty of Biology, Univ. Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, Spain



## RESUMEN

Se estudia la evolución de las fracciones y especies de Al en la fase sólida y en la disolución de suelos desarrollados sobre materiales estériles ricos en sulfuros de la escombrera exterior de la mina de lignito de As Pontes (NO España) en un periodo de 20 años. El seguimiento se realizó en tres parcelas forestales que fueron sometidas a distintas técnicas de restauración (CSA, CSP y P206). En las parcelas CSA y CSP los estériles fueron vertidos al azar, sin criterios de selección, siendo CSA la parcela más rica en sulfuros. En la parcela P206 la superficie final se construyó con materiales estériles seleccionados, evitando poner en superficie los estériles con pirita que generan acidez por oxidación a la intemperie. Se tomaron muestras de suelo a dos profundidades (0-15 y 15-30 cm) en el otoño de 1992 y 2012. En 1992, la parcela CSA presentó el pH más bajo (2.8) y la concentración más alta de  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $845 \text{ mg L}^{-1}$ ). Esta parcela, además, presentó las concentraciones más bajas de Al en la fase sólida (correspondiente al Al total no cristalino, Al unido a la materia orgánica y Al no cristalino inorgánico) y las concentraciones más altas de Al total en disolución. La mayor parte de este Al soluble fue Al reactivo, concretamente lábil, principalmente representado por  $\text{Al}^{3+}$  (la especie más tóxica) y  $\text{Al-SO}_4$ . Por el contrario, la parcela P206 (construida con material estéril seleccionado) fue la menos ácida (pH 6.0) y la que presentó la concentración más baja de  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $17 \text{ mg L}^{-1}$ ) y los mayores contenidos de Al en la fase sólida, mientras que el Al en disolución fue muy bajo. Transcurridos 20 años desde el inicio del estudio, no se encontraron variaciones significativas en el pH en ninguna de las parcelas, mientras que descendieron los complejos órgano-aluminio en la fase sólida, así como  $\text{SO}_4^{2-}$ , Al total y Al lábil en la fase líquida; además, se cuantificaron nuevos complejos organo-aluminio solubles (no detectadas anteriormente). En cuanto a las especies de Al lábil, descienden significativamente la forma más tóxica ( $\text{Al}^{3+}$ ) y el  $\text{Al-SO}_4$ , ambas con concentraciones iniciales elevadas en CSA y CSP. La parcela CSA sigue presentando el pH más ácido y las mayores concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$ , AITF, AIR, AIL,  $\text{Al-SO}_4$  y  $\text{Al}^{3+}$  veinte años después del primer muestreo. La disminución del riesgo de toxicidad por Al con el paso del tiempo sitúa a CSA y CSP en condiciones más próximas a las de los suelos naturales de la zona.

## 1 INTRODUCCIÓN

La minería a cielo abierto es una de las actividades antropogénicas que mayor impacto provoca en el ecosistema, especialmente en el medio edáfico, donde causa una drástica alteración de los ciclos biogeoquímicos, Y la degradación y contaminación de suelos y aguas (Conesa and Schulin, 2010).

La composición de los estériles derivados de este tipo de minería es muy variable, aunque en la minería metálica y la de carbón se encuentran con frecuencia materiales piríticos. Estos materiales son estables en las capas más profundas de las formaciones rocosas, pero cuando se ponen en superficie sufren oxidación y generan una elevada acidez, uno de los problemas más frecuentes en los suelos de las minas (Kittrick *et al.*, 1982; Hopkins *et al.*, 2013). El pH ácido puede favorecer la alteración mineral, provocando la disolución de minerales e incrementando de la concentración iónica en la solución del suelo y en las aguas de drenaje. La presencia de elevadas concentraciones de Al en la disolución del suelo es especialmente importante, debido a su alto riesgo de bio-toxicidad (Godbold y Hüttermann, 1994; Nogueirol *et al.*, 2015).

Se han realizado pocos estudios centrados en la especiación de Al en entornos afectados por las actividades mineras. Sin embargo, algunas publicaciones han demostrado que la toxicidad del Al disuelto varía en función de las especies presentes, que depende del pH del medio (que afecta a la hidrólisis del Al) y de las concentraciones de carbono orgánico y sulfato orgánico (Pu *et al.*, 2010.; Waters y Webster-Brown, 2013). En arroyos afectados por aguas de drenaje ácidas de minas de carbón, Waters and Webster-Brown (2013) señalan la presencia mayoritaria de  $Al^{+3}$ , la especie más tóxica. Según estos autores esta especie domina a pH entre 3.8 y 4.8. Con pH más bajos la complejación Al-sulfato disminuiría la concentración de Al libre mientras que a pH más elevados aparecerían varias especies hidroxiladas y complejos orgánicos. Marques *et al.* (2010) indican que  $Al^{3+}$  y Al-OH son las especies dominantes en las aguas de drenaje ácido de las áreas mineras. Ambas especies se consideran más tóxicas que otros monómeros inorgánicos (Al-F, Al-SO<sub>4</sub>) y que las formas poliméricas y los complejos organoalumínicos (Gallon *et al.*, 2004). Estas disoluciones están frecuentemente sobresaturadas para ciertos minerales sulfatoalumínicos, como la alunita, y para minerales hidroxialumínicos de Al no cristalinos, los cuales podrían disminuir y limitar las concentraciones de Al y sulfato disueltos (Marques *et al.*, 2010; Pu *et al.*, 2010).

En vista de ello, los estériles ácidos de mina representan sistemas geomorfológicos desequilibrados, con características físico-químicas muy diferentes a las de los suelos naturales,

lo que dificulta los procesos edafogénicos, la revegetación y la restauración de las escombreras de mina (Juwarkar *et al.*, 2004; Kumar and Kumar, 2013; Sena *et al.*, 2014).

La creciente importancia de los Technosoles, así como su impacto en el medio ambiente, pone en evidencia la necesidad de estudiar su comportamiento y evolución (Jangorzo *et al.*, 2013; Paradelo y Barral, 2013; Huot *et al.*, 2014; Lilić *et al.*, 2014). Esto ha provocado que una diversidad de estudios centrados en Technosoles, algunos de ellos relacionados con la restauración de áreas degradadas (Tsolova *et al.*, 2014; Zornoza *et al.*, 2015).

Las actividades de restauración en estas áreas deben centrarse en el uso de técnicas apropiadas (como primer paso), seleccionando y gestionando adecuadamente los estériles de la mina para permitir o facilitar la restauración de la estructura original del ecosistema (Monterroso y Macías, 1998, Zipper *et al.*, 2011). Como segundo paso, es esencial realizar un seguimiento de las características físico-químicas de los estériles para evaluar la eficacia del proceso de restauración con el tiempo.

La mina de lignito a cielo abierto situada en As Pontes (A Coruña), ha generado grandes cantidades de estériles de la mina durante más de 30 años, que han sido dispuestos en una escombrera con una capacidad de almacenamiento de 720 Mm<sup>3</sup> y una superficie de 1150 ha. A partir de la década de 1980 las superficies finales de la escombrera, construidas con una gran variedad de materiales, fueron tratadas con distintas técnicas de restauración y en ellas se establecieron 11 parcelas de seguimiento para evaluar la eficiencia de estas técnicas a corto y medio plazo (Monterroso, 1995). Tres de estas parcelas, restauradas con distintas técnicas, fueron posteriormente seleccionadas para evaluar la evolución del suelo a largo plazo. En el trabajo anterior de esta memoria se estudió la evolución de las propiedades físico-químicas de estas parcelas a lo largo de 20 años. El objetivo de este trabajo fue estudiar en ese mismo período de tiempo y en las mismas parcelas, las formas de Al en la fase sólida y las especies de Al en disolución. Se compararán los resultados obtenidos en 2012 con los de 1992.

## 2 MATERIAL Y MÉTODOS

### 2.1 ÁREA DE ESTUDIO

El estudio se realizó en la escombrera de la mina a cielo abierto de lignito de As Pontes (A Coruña) (Figura 1), cuya actividad extractiva cesó en 2007. La escombrera está situada a 43° 27' 40" N y 7° 57' 17" O, ocupa una superficie es de 1150 ha y un volumen de 720 Mm<sup>3</sup>.

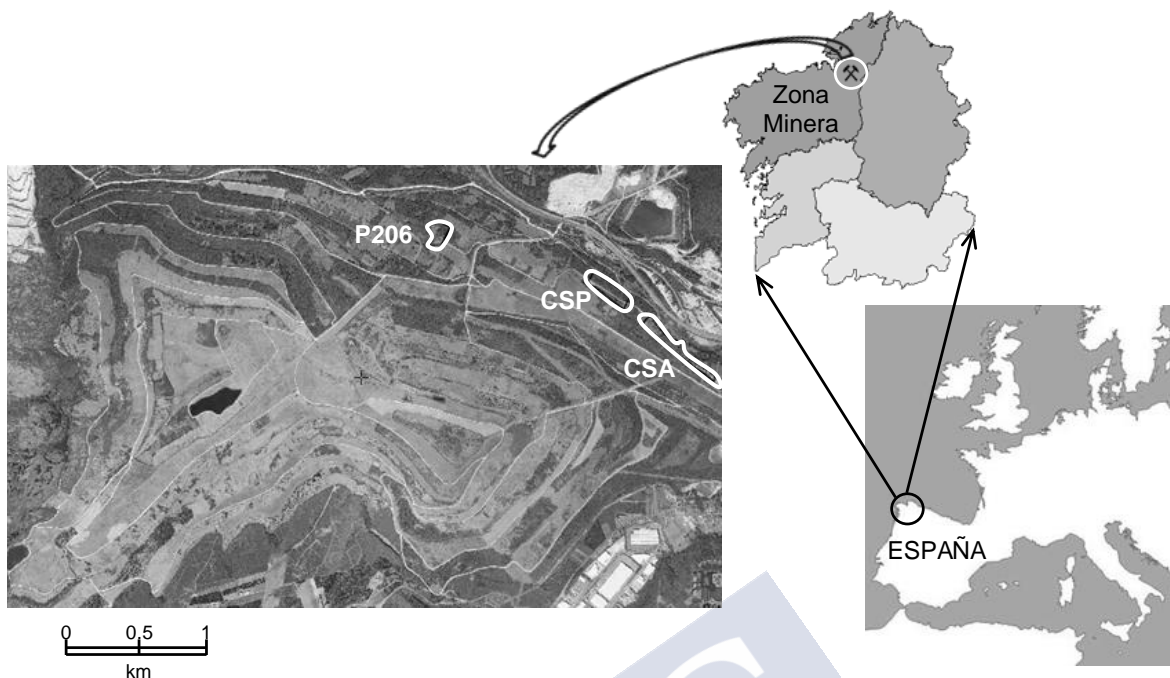


Figura 1. Localización de las tres parcelas (P206, CSP y CSA) en la escombrera de la mina de carbón de As Pontes (A Coruña)

El clima de la zona es templado-húmedo, con un promedio anual de lluvia caída de 1684 mm y una temperatura media anual de 11.7°C, con marcadas fluctuaciones a lo largo del año. Los suelos naturales de la zona son ácidos, tienen un bajo contenido en nutrientes y un complejo de cambio saturado en Al (Calvo de Anta. *et al.*, 1992). Los tipos de suelo dominantes son Umbrisoles y Leptosoles (IUSS Working Group WRB, 2014).

El material estéril depositado en la escombrera de As Pontes consiste en sedimentos terciarios ricos en arcillas carbonosas (originalmente situados entre las capas del lignito explotado), sedimentos cuaternarios de origen aluvial o coluvial, así como pizarras y filitas del borde de la cuenca sedimentaria. Parte de este material contiene altas cantidades de pirita.

## 2.2 TOMA DE MUESTRAS Y ANÁLISIS

La escombrera de As Pontes se divide en áreas que difieren en edad, materiales estériles acumulados y técnicas de restauración aplicadas (Val *et al.*, 1988, Gil *et al.*, 1990), sobre las que se establecieron 11 parcelas de seguimiento en 1992 (Monterroso, 1995). Para el presente estudio se seleccionaron 3 de estas parcelas (CSP, CSA y P206), construidas y restauradas con distintos criterios, en diferentes periodos de tiempo. Las parcelas CSA (2.9 ha) y CSP (2.6 ha) son representativas de la zona más antigua de la escombrera, construida en 1972 con materiales

estériles sin seleccionar. Los materiales dominantes en la parcela CSA fueron sedimentos terciarios, muy ricos en arcillas carbonosas con un alto contenido de pirita. En la parcela CSP, el material estéril consistió en una mezcla de sedimentos terciarios (con contenido variable en arcillas carbonosas), sedimentos cuaternarios de origen aluvial o coluvial, cenizas y escorias derivadas de la combustión del lignito, y suelo natural de la zona. En 1980, se estableció una plantación mixta de *Pinus radiata* y *Castanea sativa* en la parcela CSP, y de *Betula pubescens* y *Eucalyptus* spp en la parcela CSA. En 1983, en ambas parcelas se añadieron con los siguientes materiales: 20 cm de tierra vegetal ( $2000 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ ), enmienda de cal ( $3 \text{ Mg ha}^{-1}$ ) y fertilización inorgánica con nitrógeno, fósforo y potasio (NPK, 8-15-15, dosis  $0.7 \text{ Mg ha}^{-1}$ ).

La parcela P206 (1 ha) fue restaurada con criterios de gestión selectiva de los materiales estériles, de modo que los de mayor contenido pirítico se situaron en las capas más profundas, utilizando pizarras troceadas libres de pirita para las capas superficiales. En 1987 esta parcela se fertilizó con NPK 8-15-15, en dosis de  $1 \text{ Mg ha}^{-1}$ , añadiendo en 1988 una segunda dosis ( $0.5 \text{ Mg ha}^{-1}$ ) del mismo fertilizante inorgánico. Entre 1988 esta parcela fue cubierta con 30-40 cm de tierra vegetal ( $4000 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ ). Finalmente, en 1990 se plantaron las especies arbóreas *B. pubescens* Ehrh, *Quercus rubra* L. y *C. sativa* Miller. No se realizaron más intervenciones en las parcelas, por lo tanto, su evolución edáfica dependió solo de los procesos biológicos y físico-químicos que han ocurrido desde entonces.

En cada parcela se tomaron muestras a dos profundidades: I = 0-15/20 cm y II = 15/20-30 cm. En cada profundidad, se tomaron 4 muestras (cada una compuesta de 10 submuestras tomadas a lo largo de transectos en cada parcela, lo que supone 4 transectos/parcela). El muestreo de suelo se realizó en otoño de 1992 y 2012, siempre siguiendo los mismos transectos en cada parcela. Todas las muestras fueron analizadas en el año respectivo de muestreo, siempre utilizando los mismos métodos analíticos y equipos equivalentes. Las muestras se secaron a  $40^\circ\text{C}$ , se homogeneizaron y tamizaron a través de un tamiz de 2 mm de diámetro. En la fase sólida se determinaron los siguientes parámetros: pH en agua y en KCl 0,1 M en una relación sólido: disolución de 1:2.5, utilizando un pH-metro micro-pH 2001, (Crison, España); C y N total (mediante un autoanalizador LECO CNS-2000); capacidad de intercambio catiónico efectiva (CICe), considerada como la suma de Ca, Mg, Na, K y Al (Kamprath, 1970), siendo desplazados los cationes cambiables mediante  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1 M determinados por espectrofotometría de absorción atómica (Ca, Mg y Al) y espectrofotometría de emisión atómica (Na y K),

utilizando un Perkin Elmer AAnalyst 200, USA. La saturación de Al se calculó a través de la siguiente fórmula:  $(Al/CICe) \times 100$ .

En la fase sólida del suelo se realizó un fraccionamiento, realizando una extracción no secuencial con diferentes reactivos. El Al extraído con oxalato de amonio (Alo) (relación suelo:extractante 1:100, con agitación en la oscuridad durante 4 h) proporciona una estimación del Al total no cristalino (Blakemore, 1978). El Al extraído con pirofosfato de sodio (Alp) (relación suelo:extractante 1:100, con agitación durante 16 h) proporciona una estimación de Al unido a la materia orgánica (Bascomb, 1968). El Al inorgánico no cristalino (Alop) se calculó por diferencia entre Alo y Alp (García-Rodeja *et al.*, 1987, 2004). El Al extraído con  $NH_4Cl$  1 M ( $AlNH_4$ ) no tamponado (relación suelo:extractante 1:20, tiempo de contacto 12 h) se considera Al intercambiable (Peech *et al.*, 1947).

La disolución del suelo se estimó mediante extractos acuosos (relación suelo:solución 1:10, tiempo de contacto 3 días). Los extractos se filtraron ( $0.45 \mu m$ ) y en ellos se analizaron: pH (pH-metro Crison micro-pH 2001, España), conductividad eléctrica (CE) (conductivímetro Multímetro MM41 Crison, España), Ca y Mg por espectroscopia de absorción atómica (Perkin Elmer AAnalyst 200, EE. UU.), Na y K (por espectroscopia de emisión (Perkin Elmer AAnalyst 200, EE.UU.) y sulfato por turbidimetría (utilizando un espectrofotómetro Jenway 6300) (Bardsley y Lancaster, 1960). El fluoruro total se midió por voltimetría utilizando un electrodo selectivo, después de la adición de un tampón (Tisab IV, Orion, 1983, EE. UU.).

En la disolución del suelo se realizó un fraccionamiento y posteriormente una especiación del Al, que permite conocer la concentración de las especies más tóxicas. Para ello se utilizó la metodología propuesta por Driscoll (1984) señalada en la sección de “Material y métodos”, determinando las siguientes formas de Al: Al total en muestra filtrada y sometida a digestión ácida (AITF); Al reactivo (AIR), sin digestión ácida de las muestras, compuesto por monómeros orgánicos (Al no lábil, AlnL) e inorgánicos de Al (Al lábil, AIL); Al soluble en ácido (Alsa), por diferencia entre el AITF y AIR y comprende polímeros, coloides y/o complejos Al-materia orgánica; Al no lábil (AlnL), se determinó en el efluente resultante de pasar la muestra a través de una resina de cambio catiónico (Amberlita IR-120); Al lábil (AIL), se determinó por diferencia entre el AIR y AlnL e incluye complejos de Al con  $F^-$ ,  $OH^-$  y  $SO_4^{2-}$ , y  $Al^{3+}$ . La determinación de AITF, AIR y AlnL se realizó mediante el método colorimétrico del pirocatecol violeta (Dougan y Wilson, 1974).

Para llevar a cabo la distribución del Al lábil en especies ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al-OH}$ ,  $\text{Al-F}$  y  $\text{Al-SO}_4$ ) se aplicó el programa de cálculo Solmineq-88 (Karaká *et al.*, 1989), a los datos de Al lábil, pH y composición iónica de los extractos acuosos ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{F}^-$ ).

Para conocer la fase mineral de Al en equilibrio, se calcularon los índices de saturación mineral (IS) comparando las actividades de la disolución (estimadas mediante el uso de SOLMINEQ) con lo esperado de los productos de solubilidad obtenidos en la bibliografía (Tabla 1). Las actividades de la disolución, expresadas como producto de actividad iónica (IAP, calculado como el producto de las concentraciones de cationes y aniones para cada fase mineral de Al considerada), se dividieron por la constante de equilibrio de cada fase mineral ( $K_{so}$ ):

$$IS = \log \left( \frac{IAP}{K_{so}} \right)$$

Tabla 1. Constantes del producto de solubilidad para algunos minerales de aluminio

Mineral		Log $K_{so}$	Source
Alunita	$\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 = \text{K}^+ + 3\text{Al}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{OH}^-$	-85.6	Nordstrom, 1982
Gibbsita	$\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	-33.9	May <i>et al.</i> , 1979
Jurbanita	$\text{AlSO}_4\text{OH} = \text{Al}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{OH}^-$	-17.8	Nordstrom, 1982

Los valores de IS positivos, negativos y cero indican que una solución está sobresaturada, no saturada o en equilibrio con la fase mineral que se está estudiando.

### 2.3 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

El análisis estadístico se realizó utilizando el paquete de software SPSS 21 (IBM, USA). Los datos fueron probados para una distribución normal utilizando el Test Kolmogorov-Smirnov, resultando distribuciones normales en todos los casos. Se llevaron a cabo diferentes análisis de ANOVA de una vía, homogeneidad de varianza y test post-hoc de Tukey (para comparar grupos, con tasa de error  $\alpha = 0.05$ , confianza nivel = 95%). Los análisis se complementaron con el test t de Student ( $\alpha = 0.05$ ). Se realizó un análisis multivariante (comparación de medias) utilizando test post-hoc de Tukey, con  $\alpha = 0.05$ . Se realizaron análisis de correlación bivariada entre las diferentes propiedades del suelo, calculando los coeficientes de correlación de Pearson (r). Todas las diferencias se consideraron significativas a  $p = 0.05$  y  $p = 0.01$ .

### 3 RESULTADOS

#### 3.1 CARACTERÍSTICAS GENERALES

La Tabla 2 muestra las principales características físico-químicas de las fases sólidas y líquidas de las tres parcelas. Los valores de pH en la fase sólida y en la disolución del suelo fueron ácidos en las tres parcelas. Los más bajos correspondieron a la parcela CSA (3.1 en la fase sólida y 2.8 en la disolución del suelo), significativamente inferiores a los obtenidos en las otras dos parcelas tanto en el primero como en el segundo muestreo; los valores más altos se encontraron en la parcela P206 (5.0 y 6.0 para la fase sólida y la disolución, respectivamente), significativamente más altos que los obtenidos en CSA en el último muestreo (año 2012). Esta última parcela presentó valores significativamente más altos ( $p < 0.05$ ) de conductividad eléctrica (CE) (entre 235 y 2438  $\text{dSm}^{-1}$ ) y  $\text{SO}_4^{2-}$  (58 a 845  $\text{mg L}^{-1}$ ) en los dos muestreos, mientras que la parcela P206 mostró los valores más bajos para ambos parámetros (23-164  $\text{dS m}^{-1}$  y 1-36  $\text{mg L}^{-1}$ , respectivamente).

Para el conjunto de las muestras, el contenido de C osciló entre 28 y 46  $\text{g kg}^{-1}$  durante todo el período de muestreo, sin diferencias significativas asociadas al año de muestreo, al tipo de parcela o a la profundidad; la excepción fue la capa superficial en la parcela P206, en la que el contenido de C aumentó significativamente en el período de 20 años. La concentración de nitrógeno varió de 1 a 4  $\text{g kg}^{-1}$ , con pocas fluctuaciones en cada parcela durante los 20 años estudiados y con la parcela P206 mostrando valores significativamente más altos que la CSP en el último muestreo (año 2012). Respecto a la CICE los niveles más altos se encontraron en la parcela CSP (de 5.0 a 9.8  $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ), que fueron significativamente más altos que los obtenidos en CSA y P206 en 1992 y 2002.

**Tabla 2. Valores medios y desviación estándar (STD) para algunos parámetros determinados en las fases sólida y líquida de las tres parcelas (CSP, CSA y P206), en dos profundidades (I = 0-15 cm, II = 15-30 cm) y en dos años de muestreo (1992 y 2012). -: sin datos**

			CSP				CSA				P206			
			1992		2012		1992		2012		1992		2012	
			I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
Fase Sólida del Suelo	pH <sub>agua</sub>	Media	4.6	4.1	4.4	4.3	3.6	3.1	3.7	3.9	4.9	4.8	5.0	5.0
		STD	0.3	0.7	0.6	0.6	0.8	0.6	0.7	1.2	0.1	0.3	0.1	0.1
	pH <sub>KCl</sub>	Media	4.1	3.7	3.7	3.6	3.2	2.8	3.3	3.6	4.2	4.2	4.2	4.2
		STD	0.22	0.92	0.42	0.48	0.55	0.47	0.64	1.17	0.05	0.12	0.04	0.04
	N (g kg <sup>-1</sup> )	Media	2.2	1.8	2.0	1.5	3.4	2.0	2.7	1.9	3.3	3.3	3.5	2.9
		STD	0.09	0.09	0.07	0.07	0.06	0.10	0.08	0.08	0.05	0.06	0.02	0.04
	C (g kg <sup>-1</sup> )	Media	29.9	42.6	32.8	27.9	34.8	28.0	37.4	26.8	28.0	30.0	39.1	28.7
		STD	1.0	3.1	0.5	0.7	0.5	1.6	1.5	1.4	0.6	0.5	0.4	0.5
	C/N	Media	15.9	23.4	17.4	20.4	10.6	14.4	13.5	13.1	8.5	9.4	11.0	9.9
		STD	10.2	8.9	3.8	5.4	2.2	7.6	2.0	2.6	1.2	1.8	0.4	1.4
	CICe (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	Media	5.0	9.8	7.4	7.3	5.2	6.2	3.3	3.4	3.4	5.1	5.0	4.2
		STD	2.0	5.1	2.6	2.8	1.8	2.9	0.6	0.6	0.8	1.7	0.9	0.5
Fase Líquida del suelo	pH	Media	4.9	3.9	4.3	4.2	3.7	2.8	3.6	3.8	4.3	6.0	5.8	5.2
		STD	0.7	1.1	0.6	0.6	1.1	0.8	0.9	1.5	1.1	1.2	0.1	0.1
	[H <sup>+</sup> ] (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	Media	-	-	-	-	0.6	0.9	0.7	0.3	-	-	-	-
		STD	-	-	-	-	0.6	0.6	0.5	0.4	-	-	-	-
	EC (dS m <sup>-1</sup> )	Media	163	621	69	79	1446	2438	285	235	143	164	30	23
		STD	58	445	54	62	1074	1263	205	153	93	157	3	3
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Media	34	105	17	18	521	845	66	58	17	36	3	1
		STD	17	61	12	12	502	715	32	28	18	49	1	1
	Ca (mg L <sup>-1</sup> )	Media	8.3	45.2	1.5	1.7	49.4	71.8	10.7	9.7	5.4	8.7	0.6	0.5
		STD	3.9	74.0	1.1	0.8	43.7	42.6	4.6	4.1	3.8	7.0	0.1	0.1
	Mg (mg L <sup>-1</sup> )	Media	2.0	9.7	0.9	0.9	25.8	30.9	2.8	2.6	1.4	4.6	0.5	0.5
		STD	1.0	15.6	0.5	0.4	29.9	23.4	0.7	0.6	1.2	7.8	0.1	0.1
	Na (mg L <sup>-1</sup> )	Media	4.6	9.4	0.9	0.9	10.5	8.3	1.0	0.9	5.6	16.9	1.5	1.3
		STD	2.0	7.4	0.0	0.1	4.7	3.1	0.1	0.1	0.8	29.0	0.0	0.1
	K (mg L <sup>-1</sup> )	Media	4.4	6.1	2.6	2.4	5.0	0.4	2.6	1.8	0.2	0.3	1.7	1.1
		STD	4.5	4.2	0.3	0.7	4.4	0.3	0.6	0.7	0.1	0.1	0.2	0.1

### 3.2 FRACCIONAMIENTO DE ALUMINIO EN LA FASE SÓLIDA

Teniendo en cuenta la totalidad de las muestras, el Al total no cristalino (Alo) osciló entre 1053 y 6350 mg kg<sup>-1</sup>, el Al unido a la materia orgánica (Alp) varió desde 690 a 4320 mg kg<sup>-1</sup>, y el Al inorgánico no cristalino (Alop) de 354 a 2150 mg kg<sup>-1</sup> (Figura 2). El análisis multivariante realizado indica que el efecto de la parcela es significativo (p<0.05) en todas las fracciones de Al anteriormente señaladas, mientras que el año de muestreo y la profundidad afectaron

significativamente a Alo y Alp, con algunas interacciones entre estos factores (año/profundidad).

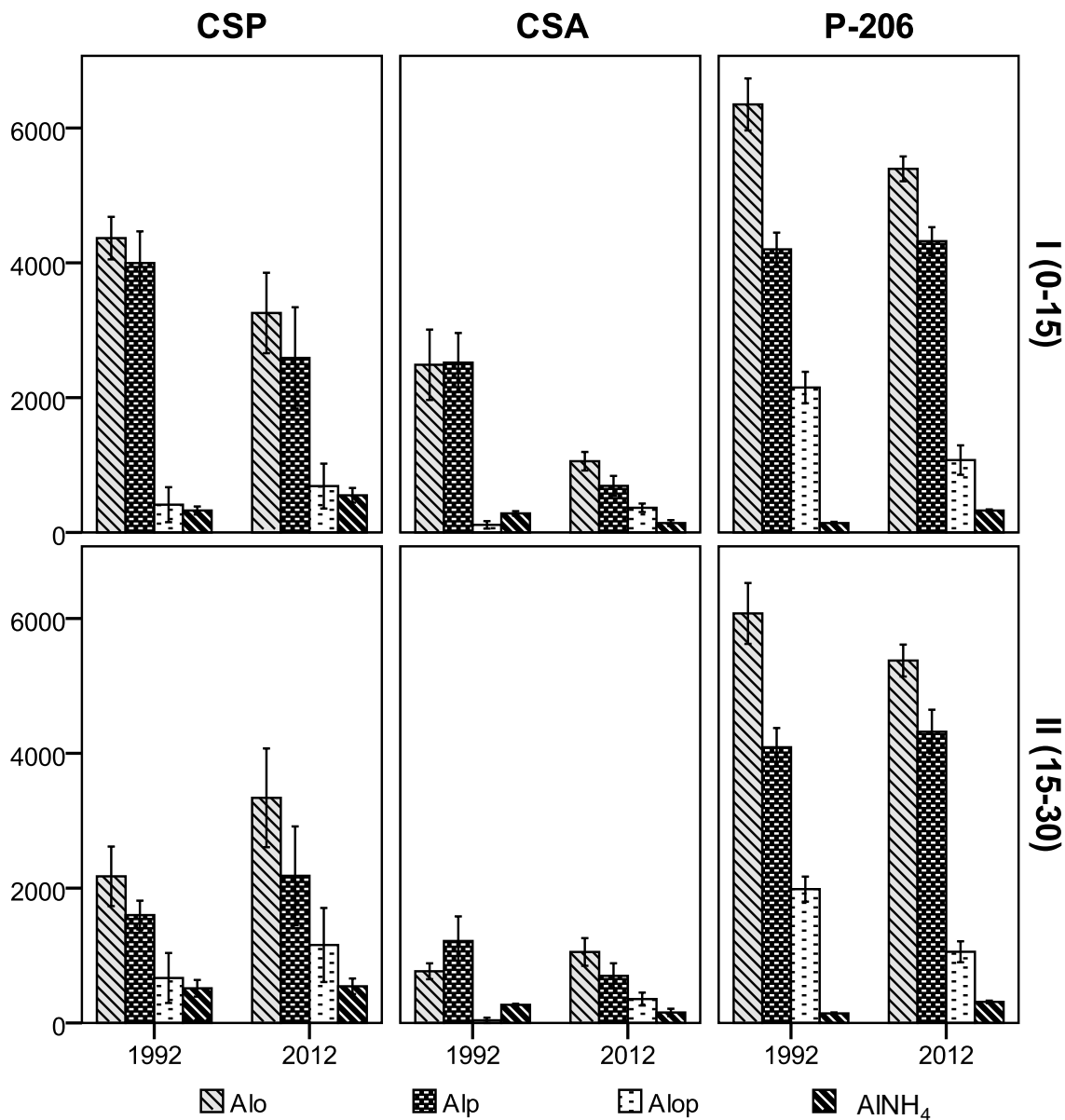


Figura 2. Fraccionamiento de aluminio en la fase sólida de las tres parcelas (CSP, CSA y P206), en dos profundidades (I = 0-15 cm, II = 15-30 cm) y en dos años de muestreo (1992 y 2012). Alo, Alp, Alop y AINH<sub>4</sub> se expresan en mg kg<sup>-1</sup>. (El error estándar de la media está representado por los segmentos situados encima de las barras)

Con respecto al efecto de parcela, la P206 presentó generalmente valores significativamente más altos de Alo, Alp y Alop que la CSA, en ambos años de muestreo (1992 y 2012) y para ambas profundidades del suelo.

En cuanto a la profundidad del suelo, la capa superficial (I) presentó niveles significativamente más altos que la capa subsuperficial (II) para Alo y Alp, pero solo en 1992.

El tiempo (año de muestreo) afectó de forma variable a estos parámetros. Concretamente, la concentración de Alo fue significativamente mayor en el primer año de muestreo (1992) en la capa superficial de las parcelas P206 y CSA, disminuyendo en un 15% y 57%, respectivamente, en el último muestreo (2012). El Alp fue significativamente mayor en 1992 (pero solo en la parcela CSA), disminuyendo en un 72% en 2012. El Alop disminuyó significativamente con el tiempo (de 1992 a 2012) en la parcela P206 (en ambas profundidades del suelo), mientras que aumentó significativamente en la parcela CSA en el mismo período de tiempo.

**Tabla 3. Matriz de correlación correspondiente a las distintas formas de Al y parámetros del suelo, considerando separadamente cada año de muestreo (1992 y 2012)**

	pH <sub>agua</sub>	pH <sub>KCl</sub>	% N	% C	C/N	CICe	Alo	Alp	Alop	AlNH <sub>4</sub>
<b>AÑO 1992</b>										
Alo	0.862**	0.786**	0.476**	-	-0.313*	-0.363*	1			
Alp	0.838**	0.746**	0.568**	-	-0.403**	-0.479**	0.887**	1		
Alop	0.670**	0.621**	-	-	-	-	0.820**	0.512**	1	
AlNH <sub>4</sub>	-0.426**	-0.452**	-0.378**	0.363*	0.628**	-	-0.340*	-0.360*	-	1
<b>AÑO 2012</b>										
Alo	0.723**	0.551**	-	-	-	-	1			
Alp	0.671**	0.515*	0.518**	-	-	-	0.951**	1		
Alop	0.412*	-	-	-	-	0.557**	0.507*	-	1	
AlNH <sub>4</sub>	-	-	-	-	0.741**	0.971**	-	-	0.570**	1

\*\* La correlación es significativa a nivel 0.01 (bilateral)

\* La correlación es significativa a nivel 0.05 (bilateral)

En 1992, el Alo se correlacionó con el pH<sub>agua</sub> y pH<sub>KCl</sub> ( $r = 0,86$  y  $0,78$ , respectivamente,  $p < 0,01$ ) (Tabla 3) y un 80% de la varianza del Alo se explicó por el pH<sub>agua</sub> y la CICe. En 2012, la correlación entre Alo y ambas estimas de pH aún era evidente, y el 79% de la varianza del Alo era explicada por el pH<sub>agua</sub>, N y CICe.

El Alp mostró una alta correlación con el Alo en ambos años de muestreo ( $r = 0,88$  y  $0,95$ , en 1992 y 2012, respectivamente,  $p < 0,01$ ), y su varianza se explicó con los mismos parámetros que en el caso del Alo y en porcentajes equivalentes.

El AlNH<sub>4</sub> osciló entre 139 y 550 mg kg<sup>-1</sup> considerando el conjunto de las muestras (Figura 2). Este parámetro es significativamente diferente entre las parcelas ( $p < 0,05$ ), obteniéndose los valores más altos en la parcela CSA y los más bajos en P206, con independencia de la

profundidad del suelo. Se evidenció una interacción entre parcela y año de muestreo, lo que provocó que el Al intercambiable aumentara significativamente con el tiempo en la parcela P206 (para ambas profundidades), mientras que en la parcela CSP aumentó solo en la capa superficial y en la CSA disminuyó en ambas capas. En 1992,  $\text{AlNH}_4$  mostró una correlación significativa y negativa con  $\text{pH}_{\text{agua}}$ ,  $\text{pH}_{\text{KCl}}$  y con N ( $r = -0.40$ ,  $-0.44$  y  $-0.38$ , respectivamente,  $p < 0.01$ ) (Tabla 3), mientras que se correlacionó positivamente con la relación C/N ( $r = 0.63$ ,  $p < 0.01$ ); el 52% de la varianza del  $\text{AlNH}_4$  se explica por la relación C/N y el  $\text{pH}_{\text{KCl}}$ . En 2012, CICE, Alo y  $\text{pH}_{\text{KCl}}$  explicaron el 97% de la varianza de  $\text{AlNH}_4$ .

### 3.3 ESPECIACIÓN DE ALUMINIO EN FASE LÍQUIDA

La concentración de Al total en la disolución del suelo (AITF) osciló entre 0.17 y 72.7  $\text{mg L}^{-1}$ , siendo la mayor parte Al reactivo (AIR) (100% en el primer muestreo, 1992, y más del 70% en el último muestreo, 2012), mientras que el Al soluble en ácido (Alsa) fue siempre  $< 0.6 \text{ mg L}^{-1}$  (Tabla 4). Dentro de la fracción de AIR, el Al no lábil (AlnL) mostró los niveles más bajos (de 0 a 0.22  $\text{mg L}^{-1}$ ), mientras que el Al lábil (AIL) osciló entre 0.41 y 38.14  $\text{mg L}^{-1}$  (Tabla 2). Esta última fracción (AIL) representó el 100% del AIR en el primer muestreo (1992) y entre el 30 y el 85% en el segundo (2012). Los resultados de las pruebas estadísticas indicaron que la mayoría de esas fracciones de Al variaron significativamente ( $p < 0.05$ ) en función de la parcela y del año de muestreo, con interacciones entre ambos factores. Respecto a las parcelas, CSA mostró los valores más altos de AITF, AIR y AIL, mientras que los más bajos se obtuvieron en la parcela P206 (Tabla 4). En cuanto al año de muestreo, la parcela CSA sufrió una clara disminución (siempre  $> 95\%$ ) en las concentraciones de AITF, AIR y AIL de 1992 a 2012, mientras que el AlnL aumentó en ese período de tiempo, principalmente en la capa superficial. En el caso de CSP y P206, el año de muestreo afectó únicamente al AlnL, mostrando un aumento significativo con el tiempo.

Con respecto a las fracciones de AIL, el Al-OH osciló entre 0.6 a 8.5  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , el Al-F de 0.5 a 32.3  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , el Al-SO<sub>4</sub> de 0 a 1140  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , y Al<sup>3+</sup> de 0.02 a 398.3  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , considerando la totalidad de las muestras (Figura 3).

Como se indicó anteriormente, la distribución de AIL en las especies y sus concentraciones se ven significativamente afectadas por la parcela y el año de muestreo. El Al<sup>3+</sup> y el Al-SO<sub>4</sub> dominaron en la parcela más ácida (CSA), representando más del 90% de AIL en ambos años de muestreo.

**Tabla 4. Diferentes formas de Al en la disolución de cada una de las parcelas, para ambas profundidades (I = 0-15 cm, II = 15-30 cm), en cada uno de los años de muestreo (1992 y 2012). -: sin datos**

		CSP				CSA				P206			
		1992		2012		1992		2012		1992		2012	
		I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
AlTF (mg L <sup>-1</sup> )	Media	1.04	9.01	0.96	0.75	38.16	72.68	1.56	1.65	0.93	0.33	0.29	0.17
	STD	1.22	12.16	0.33	0.39	30.99	44.74	1.19	1.24	1.24	0.57	0.12	0.04
AlR (mg L <sup>-1</sup> )	Media	1.04	9.01	0.93	0.75	38.16	72.68	1.00	1.09	0.93	0.33	0.21	0.16
	STD	1.22	12.16	0.32	0.39	30.99	44.74	0.49	0.63	1.24	0.57	0.02	0.03
Alsa (mg L <sup>-1</sup> )	Media	0	0	0.022	0	0	0	0.559	0.564	0	0	0.084	0.004
	STD	-	-	0.04	-	-	-	0.82	0.88	-	-	0.12	0.01
AlnL (mg L <sup>-1</sup> )	Media	0	0	0.226	0	0	0	0.143	0.033	0	0	0.140	0.114
	STD	-	-	0.22	-	-	-	0.10	0.07	-	-	0.02	0.01
ALL (mg L <sup>-1</sup> )	Media	1.04	9.01	0.71	0.75	38.16	72.68	0.85	1.06	0.93	0.33	0.07	0.05
	STD	1.22	12.16	0.25	0.39	30.99	44.74	0.50	0.69	1.24	0.57	0.01	0.02

El Al<sup>3+</sup> dominó en la parcela CSP, mientras que los complejos de Al-OH y Al-F fueron los más frecuentes en la parcela P206, donde la concentración de AIL fue muy baja (Figura 3).

De modo general, la parcela CSA presentó las concentraciones más altas de Al<sup>3+</sup> y Al-SO<sub>4</sub> en ambos años de muestreo, mientras que los valores más bajos de estas especies correspondieron a la parcela P206, aunque no difirieron significativamente de los obtenidos en la CSP. Con respecto al año de muestreo, todas las especies de AIL disminuyeron significativamente en 2012, especialmente en la parcela CSA. AITF, AIR, AIL, Al<sup>3+</sup> y Al-SO<sub>4</sub> se correlacionaron positiva y significativamente ( $p < 0.01$ ) con el pH en disolución y con la concentración de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, independientemente del año de muestreo (Tabla 5). Las formas de Al en disolución se correlacionaron negativamente con diferentes fracciones de Al en la fase sólida, concretamente con Alo, Alp y Alop (Tabla 5).

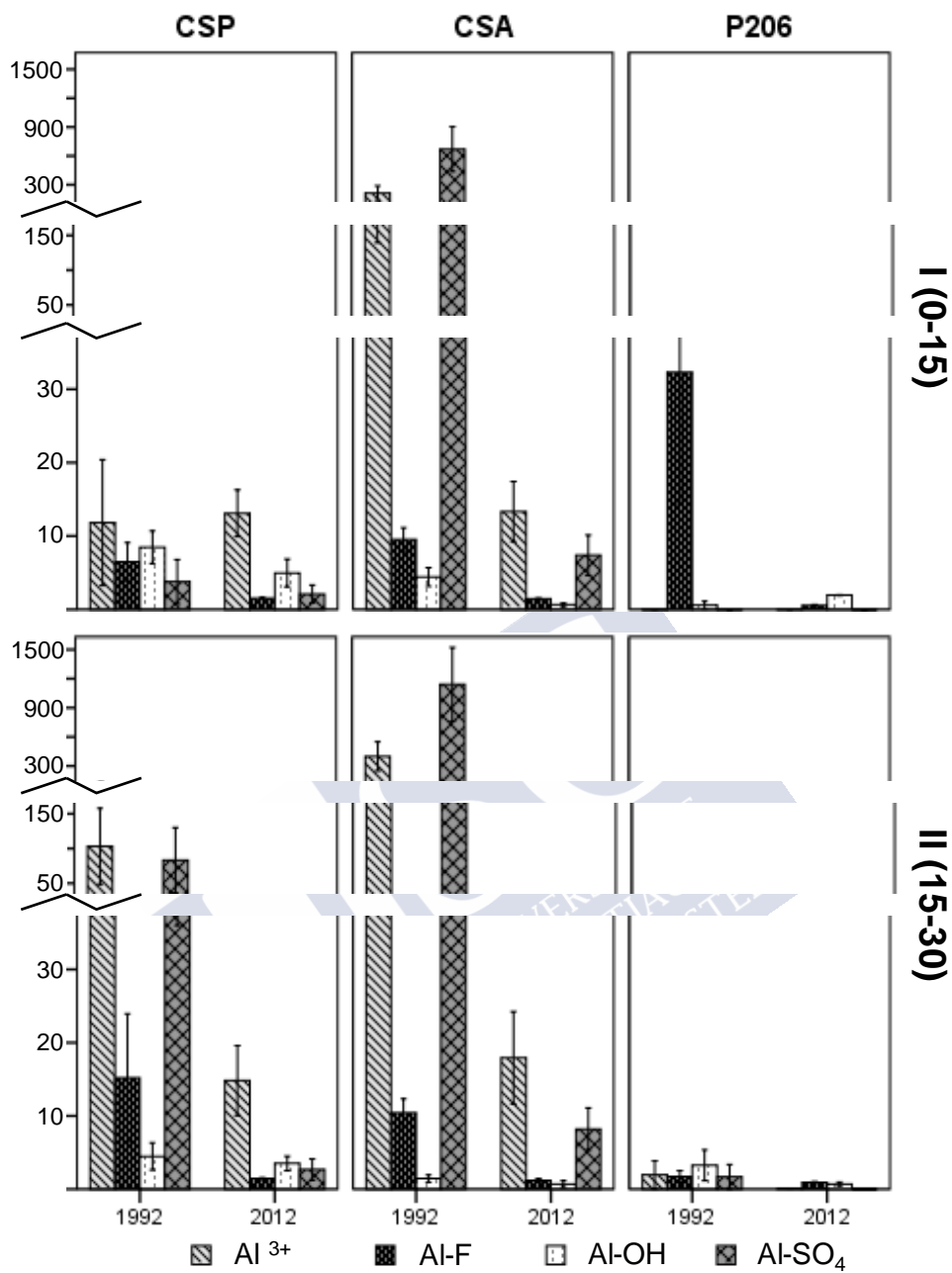


Figura 3. Especiación de Al en la fase líquida de las tres parcelas, para ambas profundidades (I = 0-15 cm, II = 15-30 cm), en cada uno de los dos años de muestreo (1992 y 2012). Al<sup>3+</sup>, Al-F, Al-OH y Al-SO<sub>4</sub> se expresan en mgL<sup>-1</sup>. (El error estándar de la media está representado por los segmentos situados encima de las barras)

Tabla 5. Matriz de correlaciones entre las distintas formas/especies de Al y otros parámetros de la fase líquida, considerando todos los muestreos

Todos los muestreos	Al <sub>0</sub>	Al <sub>p</sub>	Al <sub>op</sub>	pH(H <sub>2</sub> O)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Al <sub>T</sub>	Al <sub>R</sub>	Al <sub>SA</sub>	Al <sub>NL</sub>	Al <sub>L</sub>	Al <sup>3+</sup>	Al-F	Al-OH	Al-SO <sub>4</sub>
Al <sub>0</sub>	1													
Al <sub>p</sub>	0.900**	1												
Al <sub>op</sub>	0.741**	0.411**	1											
pH(H <sub>2</sub> O)	0.703**	0.649**	0.495**	1										
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0.461**	-0.386**	-0.363**	-0.518**	1									
Al <sub>T</sub> F	-0.492**	-0.429**	-0.381**	-0.592**	0.828**	1								
Al <sub>R</sub>	-0.488**	-0.425**	-0.379**	-0.588**	0.828**	1.000**	1							
Al <sub>SA</sub>	-0.276*	-0.296*	-	-0.268*	-	-	-	1						
Al <sub>NL</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	1					
Al <sub>L</sub>	-0.488**	-0.425**	-0.378**	-0.588**	0.828**	1.000**	1.000**	-	-	1				
Al <sup>3+</sup>	-0.446**	-0.409**	-0.327*	-0.566**	0.502**	0.882**	0.882**	-	-	0.882**	1			
Al-F	-	-	-	-0.325**	-	-	-	-	-	-	-	1		
Al-OH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	
Al-SO <sub>4</sub>	-0.448**	-0.378**	-0.358**	-0.527**	0.960**	0.904**	0.904**	-	-	0.904**	0.606**	-	-	1

\*\* La correlación es significativa a nivel 0.01 (bilateral)

\* La correlación es significativa a nivel 0.05 (bilateral)

#### 4 DISCUSIÓN

A lo largo de los 20 años del estudio (1992 a 2012), algunos parámetros en la fase sólida del suelo no experimentaron variaciones significativas en las parcelas seleccionadas en la escombrera de la mina de lignito de As Pontes. Concretamente, las parcelas CSA y CSP (ambas establecidas sin selección previa del material estéril) mostraron valores de pH más bajos, mientras que los más altos correspondieron a la parcela P206 (establecida utilizando materiales estériles seleccionados). La CICE tampoco varió significativamente, con valores bajos a lo largo del estudio, tal como era de esperar dada las condiciones ácidas de estas parcelas, el escaso contenido en materia orgánica que presentan y la influencia que ejerce el pH en la CICE cuando se trata de materiales con carga variable.

El aumento significativo en el contenido de C observado entre 1992 y 2011 en la capa I de la parcela P206, coincidió con un mayor crecimiento de la vegetación en esta parcela, con una cobertura vegetal cercana al 100%. Algunos parámetros generales de la fase líquida (CE,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Ca, Mg, Na y K) sufrieron una disminución significativa con tiempo, lo que puede atribuirse a la mayor susceptibilidad de la fase líquida para reflejar los cambios que suceden en el medio. Concretamente, este descenso podría deberse a procesos de adsorción que tienen lugar en los coloides del suelo, y a la lixiviación y/o absorción por la planta (principalmente en el período inicial de máximo crecimiento de la planta (Binkley y Fisher, 2012), así como a la ralentización de la oxidación de la pirita con el tiempo.

La parcela CSA mantuvo los valores más altos de CE, Ca, Mg y  $\text{SO}_4^{2-}$  después de 20 años. En esta parcela, la oxidación de los sulfuros presentes en los estériles aumenta la acidez respecto a las otras parcelas, causando una mayor alteración de los silicatos, y en consecuencia la liberación de Al, Ca y Mg (Macías Vázquez y Calvo de Anta, 1992; Monterroso *et al.*, 1999; Ribeiro *et al.*, 2010). El Alp representó entre el 65 y el 90% del Alo, y esto indica un predominio de complejos de organo-aluminio sobre los compuestos inorgánicos de baja cristalinidad, lo que también viene apoyado por un valor para la relación  $\text{Alp}/\text{Alo} > 0.5$  (García-Rodeja *et al.*, 2004) en estas parcelas. En algunos casos, el Alp fue incluso más alto que Alo, lo que ha sido señalado anteriormente y se relacionó con problemas de especificidad del pirofosfato (García-Rodeja *et al.*, 2004; Walna *et al.*, 2005; Álvarez *et al.*, 2010; Lee *et al.*, 2012; Ferro-Vazquez *et al.*, 2014).

El fraccionamiento de aluminio en las fases sólida y líquida, y su distribución en especies, indica que los procesos de retención y disolución de Al dependen principalmente de las

condiciones geoquímicas que prevalecen en cada parcela, especialmente la acidez y la concentración iónica de la solución del suelo.

La movilización del aluminio puede llevarse a cabo mediante diversos mecanismos, tales como alteración de silicatos, disolución de hidróxidos, descomplejación orgánicas, o intercambio catiónico (Zhu *et al.*, 2004; Guo *et al.*, 2006, 2007). Si las condiciones ambientales varían, el Al solubilizado puede reincorporarse a la fase sólida formando precipitados y/o complejos, o unirse a sitios de intercambio (Fernández-Sanjurjo *et al.*, 1998; Zhu *et al.*, 2004; Guo *et al.*, 2006, 2007; Álvarez *et al.*, 2010; Eimil *et al.*, 2015).

La mayor presencia de las formas de Al en la fase sólida (Alo, Alp y Alop) en la parcela P206 (Figura 2), así como la escasa presencia de estas formas en la parcela CSA, podría estar relacionada con el mayor valor de pH en P206, favoreciendo así la complejación orgánica y la precipitación inorgánica de compuestos de Al de baja cristalinidad. Este efecto del pH en las formas de Al ha sido señalado por Eimil-Fraga *et al.* (2015) para suelos forestales gallegos sobre diversos materiales parentales. Anteriormente, Mulder y Stein (1994) indicaron a  $\text{pH} < 4.2$  se produce una rápida descomplejación del Al unido a la materia orgánica. La escasez de formas de Al en la fase sólida de la parcela CSA indica que los procesos de retención de Al no son eficientes en estos estériles ácidos y ricos en S; esto concuerda con las elevadas concentraciones de Al en disolución, AlTF, AIL, Al-SO<sub>4</sub> y Al<sup>3+</sup>, considerada esta última la especie de mayor toxicidad (Kinraide, 1997; Gallon *et al.*, 2004; Kinraide *et al.*, 2005). El predominio de Al-SO<sub>4</sub> y Al<sup>3+</sup> en disolución en la parcela CSA (23% y 42%, respectivamente, del contenido de AIL) puede explicarse por la alta concentración de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y la fuerte acidez; de hecho, se obtiene una correlación altamente significativa ( $p < 0.05$ ) entre cada una de las dos especies y el pH, así como entre Al-SO<sub>4</sub> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Tabla 5). Estas condiciones favorecen la precipitación de minerales de sulfato-aluminio tipo alunita y jurbanita, disminuyendo la precipitación de Al en formas hidroxiladas y de otros minerales secundarios tal y como fue señalado por Monterroso *et al.* (1994) en esta parcela. El análisis de precipitados de suelos sulfato-ácidos confirmó la existencia de alunita y basalunita en estos medios (Jones *et al.*, 2011). Trabajos previos en el área (Fernández-Sanjurjo *et al.*, 1998) indicaron que existe una tendencia a precipitar un mineral de sulfato-aluminio (tipo alunita) cuando la concentración de Al<sup>3+</sup> en la disolución es  $> 1 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Teniendo en cuenta este criterio, el mineral de sulfato de aluminio mencionado precipitaría en la parcela CSA durante todo el período del estudio (Figura 3).

Sin embargo, en la Figura 4, que representa los índices de saturación para gibbsita, alunita y jurbanita en el año 2012, se observa que las muestras con pH<4 presentan insaturación para alunita y jurbanita, probablemente debido a la fuerte disminución en la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  que tiene lugar en esta parcela a lo largo del tiempo.

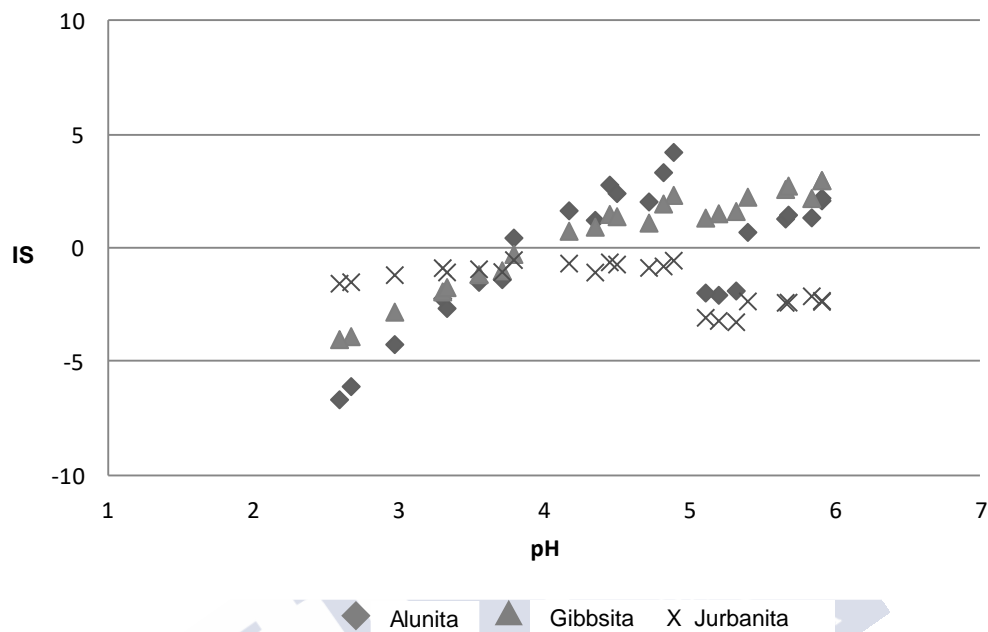


Figura 4. Índices de saturación (IS) para alunita, gibbsita y jurbanita en el muestreo de 2012

Podría esperarse que las condiciones fuertemente ácidas que favorecen la disolución de Al en la parcela CSA también favorezcan una mayor concentración de Al en las posiciones de intercambio catiónico. Sin embargo, la concentración de Al y su saturación en el complejo de cambio ( $1.5\text{-}3.1 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ , <65%) son más bajas que las encontradas en la CSP, e incluso que los encontrados en los suelos naturales de la zona, con una saturación de Al frecuentemente >80% (Fernández-Sanjurjo *et al.*, 1998; Álvarez *et al.*, 2002). La baja saturación de Al en CSA podría estar relacionada con la competencia por los sitios de intercambio del Ca, Mg y Fe liberados durante la alteración, así como con la presencia de  $\text{H}^+$  en las condiciones ácidas que se mantienen a lo largo de todo el período de estudio. Este hecho también podría justificar la ausencia de correlación pH-Al en esta parcela, contrariamente a lo que ocurre con frecuencia en los suelos naturales de Galicia (Fernández-Sanjurjo *et al.*, 1998; Álvarez *et al.*, 2002; Eimil-Fraga *et al.*, 2015).

La parcela P206, construida con material estéril seleccionado, mostró un comportamiento claramente diferente con respecto al fraccionamiento y especiación del Al. Las concentraciones más elevadas de las formas de Al en la fase sólida de esta parcela se corresponden con valores muy bajos de la mayor parte de las formas y especies de Al en disolución, especialmente AIL,  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Al-SO}_4$ , tal y como indican las correlaciones negativas obtenidas entre las formas de Al en fase sólida y las de la disolución (Tabla 5). La menor acidez en esta parcela también favoreció el predominio de las especies de Al-OH y Al-F dentro del contenido de Al lábil (74% y 21%, respectivamente), como ocurre en los suelos naturales de Galicia (Álvarez *et al.*, 2002, 2005). Las especies de Al-OH y el Al libre ( $\text{Al}^{3+}$ ) son altamente tóxicas (Kinraide, 1997; Gallon *et al.*, 2004; Kinraide *et al.*, 2005) y, aunque las primeras son predominantes en la parcela P206, su concentración es baja y muy inferior a la de las otras dos parcelas. Probablemente, la menor acidez de la parcela P206 favoreció la presencia de una materia orgánica más reactiva (menor relación C/N) que retiraría el Al de la disolución y lo pasaría a la fase sólida, formando complejos organoaluminicos o precipitando como compuestos inorgánicos no cristalinos (Figura 2) o cristalinos (Figura 4) (Meriga *et al.*, 2003; Holmström *et al.*, 2003; Álvarez *et al.*, 2009). Monterroso *et al.* (1994), estudiando parcelas con  $\text{pH} > 5$  (como es el caso de la parcela P206) en la misma escombrera de mina, encontraron que la actividad de  $\text{Al}^{3+}$  estaba controlada por minerales  $\text{Al}(\text{OH})_3$  no cristalinos. Otros autores señalaron que los complejos organoaluminicos y el Al cambiante serían los principales responsables del control del Al en la disolución de suelos con  $\text{pH} > 4.5$  (Fernández-Sanjurjo *et al.*, 1998; Guo *et al.*, 2006; Álvarez *et al.*, 2010).

El comportamiento de la parcela CSP es intermedio con respecto a las otras dos parcelas, pese a ser construida sin una selección previa de los materiales estériles, como la parcela CSA. El hecho de haber utilizado materiales estériles con menor contenido de pirita favoreció el desarrollo de condiciones más apropiadas que en la CSA y más próximas a P206, que fue construida con materiales seleccionados.

La evolución con el tiempo de las formas de Al dependió del tipo de parcela, aunque las tres mostraron una fuerte disminución del Al total en disolución y de todas las especies de AIL, así como un aumento de los monómeros y polímeros organo-aluminio solubles (AInL y Alsa). En las tres parcelas, los monómeros inorgánicos (AIL) mantuvieron su predominio sobre AInL y Alsa. La distribución del AIL en especies tampoco varió con el tiempo, predominando la especie más tóxica ( $\text{Al}^{3+}$ ) en CSA y CSP, mientras que en P206 son mayoritarias Al-F y Al-OH.

En la parcela CSA, el descenso que afecta a los complejos organo-aluminio y Al intercambiable en la fase sólida, así como la tendencia a precipitar minerales de baja cristalinidad (Alop), podría deberse a la marcada disminución de la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  con el tiempo, que dificultaría la precipitación de minerales de sulfato-aluminio (tipo alunita) que aparecen en la primera fecha de muestreo (Monterroso *et al.*, 1994), favoreciendo entonces la formación de otros compuestos no cristalinos de Al. La Figura 4 muestra que en 2012 y a  $\text{pH}<4$  (que corresponde a la parcela CSA) habría insaturación respecto a alunita y jurbanita. La influencia de  $\text{SO}_4^{2-}$  en la distribución y especiación de Al en suelos ácidos ha sido señalada previamente por Bi *et al.* (2001). Contrariamente, el aumento que afecta al Al intercambiable en la parcela P206 en 2012, podría deberse a la fuerte disminución sufrida por el Ca, Mg y Na intercambiables, como se comentó anteriormente. La disminución experimentada por los compuestos de Al de baja cristalinidad observada en esta parcela con el tiempo podría explicarse por la tendencia que tienen estos compuestos a transformarse en formas de mayor cristalinidad (Cesteros *et al.*, 1999; Sweegers *et al.*, 2001), que sería el primer paso en la neoformación de minerales de tipo gibbsita (Macías Vázquez y Guitian Ojea, 1979). Estos autores indicaron que la gibbsita se forma rápidamente, fundamentalmente a partir de la alteración de minerales de tipo feldespato (principalmente plagioclasas), siendo prácticamente el primer paso en la neoformación cristalina. La Figura 4 muestra que los índices de saturación para la gibbsita en 2012, en muestras con  $\text{pH}>5$ , correspondientes a la parcela P206, fueron generalmente más altos que 2, valor que está por encima de lo señalado para el año 1992 por Monterroso *et al.* (1994), lo que indicaría una mayor tendencia a la cristalización de minerales hidroxialumínicos.

Debido a la alta concentración de Al en la disolución de las parcelas con mayor acidez, un aspecto relevante es estudiar el riesgo de toxicidad por Al a lo largo del tiempo. Aunque los valores críticos de AIL que se han propuesto para las especies forestales varían en un amplio rango, para especies sensibles como *P. radiata* se ha señalado la concentración de  $17 \mu\text{mol L}^{-1}$  como el límite a partir del cual puede aparecer toxicidad por Al (Truman *et al.*, 1998). La mayoría de los autores coinciden en que  $\text{Al}^{3+}$  y Al-OH son las especies de Al más tóxicas (Kinraide, 1997; Gallon *et al.*, 2004; Kinraide *et al.*, 2005). Considerando la suma de  $\text{Al}^{3+}$  y Al-OH (Figura 3) en lugar del AIL, se observó que si bien al inicio (en 1992) había un alto riesgo de toxicidad en CSP y especialmente en CSA, veinte años después este riesgo disminuye drásticamente en ambas parcelas, situándose la suma de estas especies en valores cercanos al

límite de  $17 \mu\text{mol L}^{-1}$ . La escasa cobertura vegetal en la parcela CSA podría deberse al mayor riesgo de toxicidad por Al, elemento considerado el principal responsable de la baja fertilidad de suelos ácidos (Haynes y Mokolobate, 2001), y se asociaría al uso de estériles ricos en piritita sin previa selección y gestión. La disminución del riesgo de toxicidad por Al en el transcurso de 20 años sitúa a estas parcelas en condiciones más próximas a las de los suelos naturales de la zona (Álvarez *et al.*, 2005).

## 5 CONCLUSIONES

1. Los factores que más influyeron en los procesos de movilización y precipitación de Al en las tres parcelas estudiadas en la escombrera de la mina de lignito de As Pontes (A Coruña), fueron el pH y la concentración iónica de la disolución del suelo. Estos parámetros y su evolución con el tiempo se vieron claramente afectados por el tipo de material estéril y las prácticas de restauración utilizadas en el establecimiento de las parcelas.
2. La parcela CSA se estableció utilizando materiales estériles ricos en piritita, sin una gestión selectiva; la oxidación de estos sulfuros generó unas condiciones muy ácidas que provocaron una fuerte alteración mineral y la liberación a la disolución de elevadas concentraciones de Al, durante el primer año (1992). Además de eso, la baja retención de Al que tiene lugar en la fase sólida de esta parcela (evidenciada por las bajas concentraciones de  $\text{Al}_0$ ,  $\text{Al}_p$ ,  $\text{Al}_{op}$  y  $\text{AlNH}_4$ ), causó concentraciones elevadas de  $\text{Al}^{3+}$ , con un alto riesgo de toxicidad. Por el contrario, en la parcela P206, construida con estériles pobres en piritita, la complejación orgánica y el complejo de cambio fueron los principales responsables de la retención de Al, obteniéndose bajas concentraciones de Al en disolución y bajo riesgo de toxicidad.
3. Veinte años después del primer muestreo, hubo algunas variaciones que afectan a las formas y especies de Al en las fases sólida y líquida, así como a los índices de saturación mineral. En este sentido, el Al total en disolución disminuyó sustancialmente en las tres parcelas, siendo especialmente importante el descenso sufrido por las especies más tóxicas, lo que disminuye el elevado riesgo de toxicidad por Al observado inicialmente en las parcelas CSA y CSP. En la parcela CSA (la más ácida), el Al en disolución disminuyó en paralelo a una disminución de Al intercambiable y a un aumento de la precipitación de minerales de baja cristalinidad ( $\text{Al}_{op}$ ); el incremento de  $\text{Al}_{op}$  está posiblemente relacionado con la disminución que afecta al  $\text{SO}_4^{2-}$  y, en consecuencia, a la precipitación de minerales sulfato-alumínicos. En la parcela P206 (la

menos ácida), el comportamiento es opuesto a las otras dos parcelas, sufriendo una disminución de Alop que podría deberse a un aumento en la cristalinidad mineral.

## 6 REFERENCIAS

- Álvarez, E., Fernández-Marcos, M.L., Monterroso, C., Fernández-Sanjurjo, M.J., 2005. Application of aluminium toxicity indices to soils under various forest species. *For. Ecol. Manage.* 211, 227-239.
- Álvarez, E., Fernández-Sanjurjo, M.J., Otero, X.L., Macías, F., 2010. Aluminium geochemistry in the bulk and rhizospheric soil of the species colonising an abandoned copper mine in Galicia (NW Spain). *J. Soils Sediments.* 10, 1236-1245.
- Álvarez, E., García-Rodeja, E., Calvo, R., 1992. Parent soil materials and toxic species of Al in acid soils of Galicia (Spain). *Fresenius Environ. Bull.* 1, 553-558.
- Álvarez, E., Monterroso, C., Fernández-Marcos, M.L., 2002. Aluminium fractionation in Galician (NW Spain) forest soils as related to vegetation and parent material. *For. Ecol. Manage.* 166, 193-206.
- Álvarez, E., Viadé, A., Fernández-Marcos, M.L., 2009. Effect of liming with different sized limestone on the forms of aluminium in a Galician soil (NW Spain). *Geoderma.* 152, 1-8.
- Bardsley, C., Lancaster, J., 1960. Determination of reserve sulfur and soluble sulfates in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 24, 265-268.
- Bascomb, C.L., 1968. Distribution of pyrophosphate-extractable iron and organic carbon in soils of various groups. *J. Soil Sci.* 19, 251-268.
- Bi, S., An, S., Tang, W., Yang, M., Qian, H., Wang, J., 2001. Modeling the distribution of aluminum speciation in acid soil solution equilibria with the mineral phase alunite. *Environ. Geol.* 41, 25-36.
- Binkley, D., Fisher, R., 2012. *Ecology and Management of Forest Soils.* fourth ed. John Wiley & Sons, New York.
- Blakemore, L.C., 1978. Exchange complex dominated by amorphous material (ECDAM). in: G.D. Smith (Eds.), *Soil Bureau, DSIR, New Zealand*, pp. 21-22.
- Cesteros, Y., Salagre, P., Medina, F., Sueiras, J., 1999. Several factors affecting faster rates of gibbsite formation. *Chem. Mater.* 11, 123-129.

- Conesa, H.M., Schulin, R., 2010. The Cartagena–La Unión mining district (SE Spain): a review of environmental problems and emerging phytoremediation solutions after fifteen years research. *J. Environ. Monit.* 12, 1225-1233.
- Dougan, W.K., Wilson, A.L., 1974. The absorptiometric determination of aluminium in water. A comparison of some chromogenic reagents and the 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. Anal. Chem.* 16, 267-283.
- Driscoll, C.T., 1985. Aluminum in acidic surface waters: chemistry, transport, and effects. *Environ. Health Perspect.* 63, 93-104.
- Eimil-Fraga, C., Álvarez-Rodríguez, E., Rodríguez-Soalleiro, R., Fernández-Sanjurjo, M.J., 2015. Influence of parent material on the aluminium fractions in acidic soils under *Pinus pinaster* in Galicia (NW Spain). *Geoderma.* 255–256, 50-57.
- Fernández-Sanjurjo, M.J., Álvarez, E., García-Rodeja, E., 1998. Speciation and solubility control of aluminium in soils developed from slates of the river Sor watershed (Galicia, NW Spain). *Water Air Soil Pollut.* 103, 35-53.
- Ferro-Vazquez, C., Novoa-Munoz, J.C., Costa-Casais, M., Klaminder, J., Martinez-Cortizas, A., 2014. Metal and organic matter immobilization in temperate podzols: A high resolution study. *Geoderma.* 217, 225-234.
- Gallon, C., Munger, C., Premont, S., Campbell, P.G.C., 2004. Hydroponic study of aluminum accumulation by aquatic plants: Effects of fluoride and pH. *Water Air and Soil Pollution.* 153, 135-155.
- García-Rodeja, E., Silva, B.M., Macías, F., 1987. Andosols developed from non-volcanic materials in Galicia, NW Spain. *J. Soil Sci.* 38, 573-591.
- García-Rodeja, E., Nóvoa, J.C., Pontevedra, X., Martínez-Cortizas, A., Buurman, P., Nóvoa, J.C., 2004. Aluminium fractionation of European volcanic soils by selective dissolution techniques. *Catena.* 56, 155-183.
- Gil, A., Val-Caballero, C., Macías, F., Monterroso, C., 1990. Influence of waste selection in the dump reclamation at Puentes Mine. In: A. Rainbow (Eds.), *Reclamation, Treatment and Utilization of Coal Mining Wastes.* Elsevier, Rotterdam, pp. 203-208.

- Godbold, D.L., Hüttermann, A., 1994. Aluminium and heavy metal stress: from the rhizosphere to the whole plant. in: John Wiley & Sons (Eds.), *Effects of Acid Rain on Forest Processes*. Wiley-Liss, New York, pp. 231.
- Guo, J., Vogt, R.D., Zhang, X., Zhang, Y., Seip, H., Xiao, J., Tang, H., 2006. Aluminium mobilization from acidic forest soils in Leigongshan area, southwestern China: laboratory and field study. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 51, 321-328.
- Guo, J., Zhang, X., Vogt, R.D., Xiao, J., Zhao, D., Xiang, R., Luo, J., 2007. Evaluating main factors controlling aluminum solubility in acid forest soils, southern and southwestern China. *Appl. Geochem.* 22, 388-396.
- Haynes, R., Mokolobate, M., 2001. Amelioration of Al toxicity and P deficiency in acid soils by additions of organic residues: a critical review of the phenomenon and the mechanisms involved. *Nutr. Cycling Agroecosyst.* 59, 47-63.
- Holmström, S.J., Riise, G., Strand, L.T., Geibe, C., Van Hees, P.A., Wu, Q., Lundström, U.S., 2003. Effects of lime and ash treatments on DOC fractions and low molecular weight organic acids in soil solutions of acidified podzolic soils. *Water Air Soil Pollut.* 3, 97-120.
- Hopkins II, R.L., Altier, B.M., Haselman, D., Merry, A.D., White, J.J., 2013. Exploring the legacy effects of surface coal mining on stream chemistry. *Hydrobiologia.* 713, 87-95.
- Huot, H., Simonnot, M.O., Watteau, F., Marion, P., Yvon, J., De Donato, P., Morel, J.L., 2014. Early transformation and transfer processes in a Technosol developing on iron industry deposits. *Eur. J. Soil Sci.* 65, 470-484.
- Jangorzo, N.S., Watteau, F., Schwartz, C., 2013. Evolution of the pore structure of constructed Technosols during early pedogenesis quantified by image analysis. *Geoderma.* 207-208, 180-192.
- Jones, A.M., Collins, R.N., Waite, T.D., 2011. Mineral species control of aluminum solubility in sulfate-rich acidic waters. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 75, 965-977.
- Juwarkar, A.A., Jambulkar, H.P., Singh, S.K., 2004. Appropriate strategies for reclamation and revegetation of coal mine spoil dumps. National Seminar on Environmental Engineering with Special Emphasis on Mining Environment (NSEEME), ISM, Dhanbad. India.
- Kamprath, E.J., 1970. Exchangeable aluminum as a criterion for liming leached mineral soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 34, 252-254.

- Kharaka, Y., Gunter, W., Aggarwal, P., Perkins, E., Debraal, J., 1989. Solmineq.88: A computer program for geochemical modelling of water-rock interactions. California, 419.
- Kinraide, T.B., 1997. Reconsidering the rhizotoxicity of hydroxyl, sulphate, and fluoride complexes of aluminium. *J. Exp. Bot.* 48, 1115-1124.
- Kinraide, T.B., Parker, D.R., Zobel, R.W., 2005. Organic acid secretion as a mechanism of aluminium resistance: a model incorporating the root cortex, epidermis, and the external unstirred layer. *J. Exp. Bot.* 56, 1853-1865.
- Kittrick, J., Fanning, D., Hossner, L., 1982. Acid Sulfate Weathering: Proceedings of a Symposium Sponsored by Divisions S-9, S-2, S-5 and S-6 of the Soil Science Society of America in Fort Collins, Colorado, 5-10 Aug. 1979.
- Kumar, M.J., Kumar, P.A., 2013. Physico-Chemical characterization and mine soil genesis in age series coal mine overburden spoil in chronosequence in a dry tropical environment. *J. Phylogen. Evolution. Biol.* 1, 1-7.
- Lee, G., Song, Y., Moon, J., Moon, H., 2012. Aluminum Solubility of Andisols in Jeju Island, Korea. *Econ. Environ. Geol.* 45, 89-104.
- Lilić, J., Cupać, S., Lalević, B., Andrić, V., 2014. Pedological characteristics of open-pit Cu wastes and post-flotation tailings (Bor, Serbia). *J. Soil Sci. Plant Nutr.* 14, 161-175.
- Macías Vázquez, F., Guitián Ojea, F., 1979. La presencia de gibbsita en suelos de climas templados: una revisión de los conocimientos actuales. *Anales De Edafología y Agrobiología*. Murcia.
- Macías Vázquez, F., Calvo de Anta, R., 1992. Suelos De La Provincia De La Coruña. Diputación Provincial, La Coruña, Spain.
- Marques, E.D., Sella, S.M., Bidone, E.D., Silva-Filho, E.V., 2010. Geochemical behavior and dissolved species control in acid sand pit lakes, Sepetiba sedimentary basin, Rio de Janeiro, SE – Brazil. *J. S. Am. Earth Sci.* 30, 176-188.
- Meriga, B., Reddy, B.K., Jogeswar, G., Reddy, L., Kishor, P.K., 2003. Alleviating effect of citrate on aluminium toxicity of rice (*Oryza sativa L.*) seedlings. *Curr. Sci.* 85, 383-386.
- Monterroso, C., Álvarez, E., Fernández-Marcos, M.L., Macías, F., 1999. Geochemistry of aluminium and iron in mine soils from As Pontes, Galicia (N.W. Spain). *Water Air Soil Pollut.* 110, 81-102.
- Monterroso, C., Álvarez, E., Macías, F., 1994. Speciation and solubility control of Al and Fe in minesoil solutions. *Sci. Total Environ.* 158, 31-43.

- Monterroso Martínez, C. 1995, Caracterización de los procesos edafogeoquímicos en una escombrera de estériles de lignito en proceso de restauración ambiental (Doctoral dissertation), Universidade de Santiago de Compostela.
- Monterroso, C., Macías, F., 1998. Prediction of the acid generating potential of coal mining spoils. *Int. J. Surf. Min. Reclam. Environ.* 12, 5-9.
- Mulder, J., Stein, A., 1994. The solubility of aluminum in acidic forest soils: long-term changes due to acid deposition. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 58, 85-94.
- Nogueirol, R.C., Monteiro, F.A., Gratão, P.L., Borgo, L., Azevedo, R.A., 2015. Tropical soils with high aluminum concentrations cause oxidative stress in two tomato genotypes. *Environ. Monit. Assess.* 187, 1-16.
- Orion, 1983. Manual Instruction and Fluoride Electrode. Orion Research Incorporated. Cambridge, Massachusetts, USA.
- Paradelo, R., Barral, M.T., 2013. Influence of organic matter and texture on the compactability of Technosols. *Catena.* 110, 95-99.
- Peech, M., Alexander, L.T., Dean, L.A., Reed, J.F., 1947. Methods of Soil Analysis for Soil-Fertility Investigations. U.S. Dept. of Agriculture, Washington, D.C.
- Pu, X., Vazquez, O., Monnell, J.D., Neufeld, R.D., 2010. Speciation of aluminum precipitates from acid rock discharges in Central Pennsylvania. *Environ. Eng. Sci.* 27, 169-180.
- Ribeiro, J., Ferreira-da-Silva, E., Li, Z., Ward, C., Flores, D., 2010. Petrographic, mineralogical and geochemical characterization of the Serrinha coal waste pile (Douro Coalfield, Portugal) and the potential environmental impacts on soil, sediments and surface waters. *Int. J. Coal Geol.* 83, 456-466.
- Sena, K., Barton, C., Angel, P., Agouridis, C., Warner, R., 2014. Influence of Spoil Type on Chemistry and Hydrology of Interflow on a Surface Coal Mine in the Eastern US Coalfield. *Water Air Soil Pollut.* 225, 1-14.
- Sweegers, C., De Coninck, H., Meekes, H., Van Enckevort, W., Hiralal, I., Rijkeboer, A., 2001. Morphology, evolution and other characteristics of gibbsite crystals grown from pure and impure aqueous sodium aluminate solutions. *J. Cryst. Growth.* 233, 567-582.
- Truman, R., Humphreys, F., Ryan, P., 1986. Effect of varying solution ratios of Al to Ca and Mg on the uptake of phosphorus by *Pinus radiata*. *Plant Soil.* 96, 109-123.

- Tsolova, V.T., Hristova, M.B., Bech Borrás, J., Roca Pascual, N., Dimitrov Banov, M., 2014. Pb, Cu and Zn geochemistry in reclaimed soils (Technosols) of Bulgaria. *J. Geochem. Explor.* 144, Part B, 337-344.
- Val, C., García-Olaizola, A., Gil, A., 1988. Restauración de la escombrera de la Mina de Puentes. *VIII Congreso Internacional de Minería y Metalurgia*. Oviedo, Spain.
- Walna, B., Szychalski, W., Siepak, J., 2005. Assessment of potentially reactive pools of aluminium in poor forest soils using two methods of fractionation analysis. *J. Inorg. Biochem.* 99, 1807-1816.
- Waters, A.S., Webster-Brown, J.G., 2013. Assessing aluminium toxicity in streams affected by acid mine drainage. *Water Sci. Technol.* 67, 1764-1772.
- Zhu, M., Jiang, X., Ji, G., 2004. Experimental investigation on aluminum release from haplic acrisols in southeastern China. *Appl. Geochem.* 19, 981-990.
- Zipper, C.E., Burger, J.A., Skousen, J.G., Angel, P.N., Barton, C.D., Davis, V., Franklin, J.A., 2011. Restoring Forests and Associated Ecosystem Services on Appalachian Coal Surface Mines. *Environ. Manage.* 47, 751-765.
- Zornoza, R., Acosta, J.A., Martínez-Martínez, S., Faz, A., Baath, E., 2015. Main factors controlling microbial community structure and function after reclamation of a tailing pond with aided phytostabilization. *Geoderma.* 245-246, 1-10.



### **4.3 EFICACIA DE DOS ESTRATEGIAS DE RESTAURACIÓN PARA MEJORAR LAS PROPIEDADES QUÍMICAS Y REDUCIR LA TOXICIDAD DEL AL EN LA ESCOMBRERA DE UNA MINA DE LIGNITO EN UN PERIODO DE 20 AÑOS**

Este apartado ha sido publicado en *Land Degradation & Development* 30: 658-669, 2019  
<https://doi.org/10.1002/ldr.3253>

Received: 11 May 2018 | Revised: 19 October 2018 | Accepted: 27 December 2018  
DOI: 10.1002/ldr.3253

**RESEARCH ARTICLE**

WILEY

**Efficacy of two different reclamation strategies to improve chemical properties and to reduce Al toxicity in a lignite mine dump during a 20-year period**

Ivana M. Rivas-Pérez<sup>1</sup> | María J. Fernández-Sanjurjo<sup>1</sup>  | Avelino Núñez-Delgado<sup>1</sup>  |  
Carmen Monterroso-Martínez<sup>2</sup> | Felipe Macías-Vázquez<sup>2</sup> | Esperanza Álvarez-Rodríguez<sup>1</sup>



## RESUMEN

En este trabajo se evaluó la eficacia de dos estrategias diferentes utilizadas para restaurar una escombrera de una mina de lignito después de 20 años (1992-2012). Para ello, se seleccionaron 5 parcelas representativas de las dos estrategias consistentes en: i) la gestión selectiva de los materiales estériles, evitando la colocación superficial de materiales piríticos (parcelas TH04, P205 y A25) o ii) la aplicación superficial de tierra vegetal sobre estériles sin selección previa (parcelas TH02 y TH03). Como control se seleccionó una parcela adicional (P104) en la que no se aplicó ninguna de estas estrategias de restauración. Durante el período de estudio (1992-2012) se produjo en todas las parcelas un aumento en las concentraciones de C total, Al soluble y Al intercambiable, así como una disminución en el pH, la conductividad eléctrica, el sulfato y los cationes intercambiables. La estrategia consistente en evitar la disposición de materiales piríticos en la superficie fue la que proporcionó las mejores condiciones ácido-base en todo el período, mostrando valores de pH más altos (6.1-6.7) que cuando se aplicó tierra vegetal (4.7-5.3), así como los valores de Ca intercambiables más altos (0.71- 6.83 vs. 0.55-3.00  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ ) y los más bajos de Al intercambiable (0.22-2.80 vs. 0.99-3.72  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ ) y Al soluble (0.04-0.60 vs. 0.19-37.47  $\text{mg L}^{-1}$ ). Respecto al fraccionamiento de Al en disolución, predominan las formas lábiles en todo el periodo de estudio, aunque se observó un incremento de las formas orgánicas con el tiempo (Al no lábil y soluble en ácido), en concordancia con el incremento de C. Las especies más tóxicas de Al ( $\text{Al}^{3+}$  y Al-OH) fueron menos abundantes en las parcelas en las que se realizó una gestión selectiva de los estériles, en comparación con que recibieron tierra vegetal (que no difirieron de la parcela de control para la mayoría de los parámetros). Los resultados del estudio indican que la aplicación superficial de tierra vegetal no se justificaría como una estrategia para restaurar de una forma eficaz las escombreras de minas de lignito, siendo más eficaz una gestión selectiva de los materiales estériles que evite la disposición en superficie de los que tengan pirita.

## 1 INTRODUCCIÓN

El aumento de la población y la creciente demanda de los recursos naturales causan profundas alteraciones y transformaciones de los suelos en todo el mundo. Como resultado, una gran superficie del planeta está ahora cubierta por suelos que muestran un alto grado de alteración por actividades humanas, siendo la minería a cielo abierto una de las que mayor impacto ambiental ocasiona (Conesa y Schulin, 2010). En las últimas décadas, numerosos estudios de

la ciencia del suelo se han centrado en estas áreas, en comparación con los de áreas forestales y agrícolas (Morel *et al.*, 2015), donde las actividades humanas suponen un factor determinante en los procesos de edafogénesis y su seguimiento es esencial para la gestión sostenible de ambientes perturbados o degradados.

En la minería del carbón a cielo abierto, la composición de los materiales estériles puede ser muy variada, conteniendo a menudo sulfuros de hierro. En medios bien aireados, estos sulfuros se oxidan generando una fuerte acidez, lo que favorece la alteración mineral y la solubilidad de elementos como el Al, pudiendo aparecer especies tóxicas que limitan fuertemente el crecimiento vegetal (Sena *et al.*, 2014; Nogueirol *et al.*, 2015). Las especies de Al más tóxicas son  $Al^{3+}$  y monómeros hidroxilados (Al-OH) (Kinraide *et al.*, 2005) y la presencia de estas especies depende del pH del medio, el contenido y la calidad de la materia orgánica y la concentración de sulfato y fluoruro solubles, aniones por los que Al tiene una elevada afinidad (Eimil-Fraga *et al.*, 2016; Rivas-Pérez *et al.*, 2016; Merino *et al.*, 2017). La fuerte acidez y el bajo contenido de materia orgánica, característicos de las escombreras piríticas, disminuyen la formación de complejos de órgano-alumínicos en fase sólida y de complejos solubles Al-materia orgánica, con predominio de monómeros inorgánicos, entre los que el  $Al^{3+}$  es la especie más tóxica (Rivas-Pérez *et al.*, 2016).

Las propiedades adversas de los materiales estériles con sulfuros (fuerte acidez, falta de materia orgánica, déficit de nutrientes y toxicidad por Al) pueden reducirse mediante el uso de técnicas de recuperación apropiadas destinadas a aislar materiales estériles que contienen pirita, evitando así el contacto con el oxígeno y el posterior drenaje ácido (Likus-Cieślik *et al.*, 2018). El aislamiento puede llevarse a cabo siguiendo diferentes procedimientos, como el método clásico de cubrir los estériles con tierra vegetal (procedente, normalmente, del horizonte A de los suelos de la zona a explotar), pero también realizando un manejo selectivo de los materiales estériles, colocando en zonas profundas a los más ricos en pirita y en superficie aquellos con las mejores propiedades para el establecimiento vegetal (Monterroso *et al.*, 1998; Zipper *et al.*, 2011). Aunque la tierra vegetal tiene un papel importante en el establecimiento de especies nativas, es un recurso escaso. Además, su almacenamiento a menudo conduce a un deterioro de sus propiedades físicas, químicas y biológicas (Mensah, 2015). En vista de esto, la gestión selectiva de materiales estériles puede considerarse una alternativa interesante para la recuperación de las escombreras piríticas. Esta técnica puede ser complementada con la adición de enmienda y/o fertilizantes que permitan crear un medio adecuado para el crecimiento de las

plantas (Likus-Cieřlik *et al.*, 2018). La EPA (2007) recomienda la incorporación de residuos orgánicos para promover la restauración de suelos de minas extremadamente ácidos, que actuarán aumentando el contenido de materia orgánica y nutrientes, estimulando la actividad microbiana y disminuyendo la toxicidad de metales pesados y de Al (Zornoza *et al.*, 2016).

En estos medios, donde se realizaron tareas de restauración, los procesos químicos y físico-químicos suelen ser diferentes de los que tienen lugar en los suelos naturales, lo que se debe, principalmente, a la falta de equilibrio entre el material original y las condiciones ambientales (Séré *et al.*, 2010). En general, esto implica procesos edafogénicos más lentos y, en consecuencia, se requieren largos períodos de tiempo para lograr la recuperación de estas áreas (Pająk *et al.*, 2015; Ciarkowska *et al.*, 2016). En estas condiciones, se hace necesario realizar un seguimiento a largo plazo para conocer la evolución de esta área restaurada.

En la escombrera de la mina de lignito de As Pontes (NO España), se utilizaron esencialmente dos estrategias de restauración: i) la selección de materiales estériles (evitando la colocación superficial de materiales piríticos), o ii) la aplicación superficial de tierra vegetal (Monterroso *et al.*, 1998). Para evaluar la eficacia de las tareas de restauración, en 1992 se establecieron varias parcelas de seguimiento de la calidad del suelo (Monterroso, 1995). Los primeros resultados mostraron que las parcelas construidas sin gestión selectiva de estériles presentaban una fuerte acidez y elevadas concentraciones de Al total soluble y  $Al^{3+}$  (la especie de Al más tóxica) (Monterroso *et al.*, 1994). El objetivo del presente trabajo fue estudiar la evolución de las especies de Al en las parcelas de escombrera de mina de lignito de As Pontes (A Coruña) en un período de 20 años (1992-2012) y evaluar la eficacia a largo plazo de las distintas estrategias de restauración para el control de su toxicidad. Además, se estudió la evolución en el tiempo del pH, la CE, la materia orgánica y el contenido de N orgánico, parámetros indicativos de la calidad del suelo (Zhao *et al.*, 2013).

## 2 MATERIAL Y MÉTODOS

### 2.1 ÁREA DE ESTUDIO

Este trabajo se realizó en la escombrera de la mina de lignito a cielo abierto de As Pontes (A Coruña; Figura 1) (coordenadas  $43^{\circ} 27' 40''$  N,  $7^{\circ} 57' 17''$  O) El depósito de lignito ha sido explotado durante más de 50 años, generando una gran escombrera con un área de superficie de 1150 ha, que contiene  $720 \text{ Mm}^3$  de materiales estériles. El clima local es templado-húmedo

(temperatura media anual de 11.7°C con fuertes fluctuaciones anuales y precipitación media de 1684 mm) lo que favorecen los procesos de meteorización y lixiviación. Los suelos naturales en el área tienen un pH ácido, un bajo contenido de nutrientes y una alta saturación de Al intercambiable. Los tipos de suelo dominantes son Umbrisoles y Leptosoles (IUSS Working Group WRB, 2015).

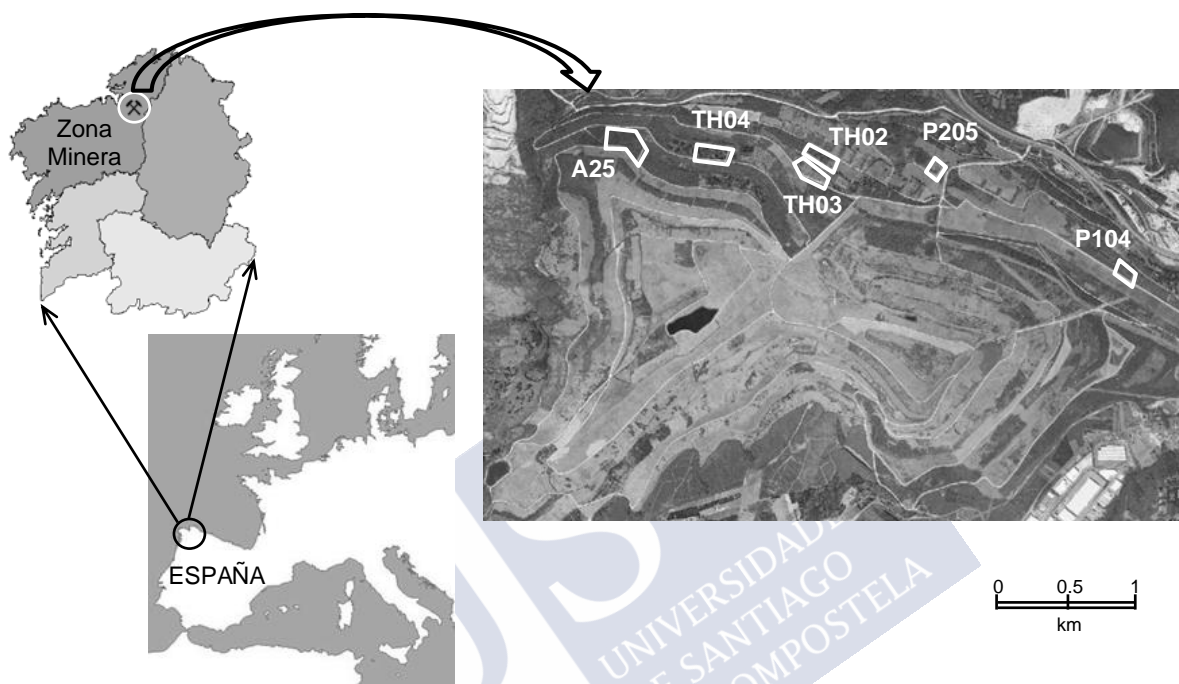


Figura 1. Localización de las seis parcelas en estudio (TH04, P205, A25, P104, TH03 y TH02) en la escombrera de la mina de lignito de As Pontes (A Coruña)

Los materiales estériles depositados en la escombrera de la mina de As Pontes fueron sedimentos terciarios y cuaternarios, y pizarras y filitas del borde de la cuenca. Algunos de estos materiales contienen pirita, que está sujeta a la oxidación después de entrar en contacto con el aire, causando una fuerte acidificación. A partir de la década de 1980, se llevaron a cabo diferentes técnicas de restauración para integrar la escombrera en el paisaje del entorno (Val *et al.*, 1988). Las estrategias de restauración fueron principalmente de dos tipos: (a) construcción de las superficies finales con de materiales estériles, evitando la disposición en superficie de aquellos que contienen pirita (para evitar su oxidación por contacto con el aire) y (b) aplicación en la superficie de tierra vegetal procedente del horizonte A de los suelos de la zona. El proceso se completó, en todos los casos, con la aplicación de diferentes dosis materiales encalantes

(caliza o ceniza de la combustión de lignito), y con la fertilización química y/u orgánica y la posterior revegetación.

Para evaluar la eficacia de las tareas de restauración se establecieron en 1992 once parcelas de seguimiento en distintas zonas de la escombrera (construidas entre 1986 y 1988) que diferían en el tipo de estériles apilados, las estrategias de restauración aplicadas y el tipo de vegetación establecido. Para realizar este trabajo se seleccionaron seis de estas parcelas, denominadas TH04, P205, A25, P104, TH03 y TH02 en estudios anteriores (Monterroso y Macías, 1998). Las Tablas 1 y 2 muestran la historia de las parcelas, las características de los diferentes materiales utilizados en su construcción y los tratamientos aplicados (Monterroso, 1995, Monterroso *et al.* 1999).

Tabla 1. Características generales de las parcelas de estudio

Parcelas	Estéril predominante	Fecha de construcción	Tareas de restauración			Vegetación Predominante	
			Tierra vegetal	Encalado	Fertilizante orgánico	1992	1992
TH04	Sl-3	1988	-	CaCO <sub>3</sub> (3-5 Mg ha <sup>-1</sup> )	Estiércol gallinaza	Pradera	Pradera y matorral ( <i>Ulex</i> y <i>Cytisus</i> )
P205	Sl-3	1986	-	CaCO <sub>3</sub> (3-5 Mg ha <sup>-1</sup> )	Estiércol gallinaza	Pradera	Pradera y maleza ( <i>Ulex</i> , <i>Cytisus</i> , <i>Quercus rubra</i> y <i>Betula pubescens</i> )
A25	Mx (Sd/Sl-3/C)	1988	-	-	-	Pradera	<i>Betula pubescens</i>
P104	Sl-1	1986	-	Ceniza (1,000m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> )	-	Pradera	Matorrales y maleza
TH03	Sl-2	1987	10-15 cm	-	-	<i>Pinus radiata</i> <i>Pinus pinaster</i> <i>Alnus glutinosa</i>	<i>Cytisus</i> y <i>Pinus</i>
TH02	Sl-1	1987	20-30 cm	CaCO <sub>3</sub> (3-5 Mg ha <sup>-1</sup> )	-	<i>Pinus insignis</i> <i>Pinus pinaster</i> <i>Alnus glutinosa</i>	Matorrales ( <i>Ulex</i> y <i>Cytisus</i> ) y maleza

(Tipo de esteril: Sd = sedimentos terciarios; Sl = pizarras con alto (Sl-1), medio (Sl-2) y bajo (Sl-3) contenido de sulfuros; C = Cenizas; Mx: mezcla)

Las parcelas TH04, P205 y A25 se construyeron con materiales libres de pirita realizando una gestión selectiva de los materiales estériles. En las parcelas TH04 y P205 predominaron las pizarras denominadas en trabajos anterior de tipo Sl-3 (con bajo contenido de sulfuro) (Monterroso y Macías, 1998), mientras que en A25 predomina una mezcla de sedimentos y pizarras Sl-3. Las parcelas TH02 y TH03 recibieron la aplicación superficial de tierra vegetal debido a la presencia de pizarras con contenido de pirita medio o alto (Sl-2 y Sl-1). En la parcela

P104 no se realizó ni una aplicación de tierra vegetal ni una gestión selectiva de materiales estériles por lo que fue utilizada como control.

Antes del establecimiento vegetal, todas las parcelas se enmendaron con  $\text{CaCO}_3$  (TH04, P205, TH03 y TH04), o ceniza de la combustión de lignito (A25 y P104), y a dos de ellas también se les añadió gallinaza (TH04 y P205). Además, todas las parcelas se fertilizaron con NPK (8:24:16, 8:15:15 ó 15:15:15) en el momento del establecimiento y durante los tres años sucesivos, agregando dosis entre 0.3 y 0.7 Mg ha<sup>-1</sup>. A partir de ese momento no hubo más intervenciones sobre el suelo en estas parcelas.

**Tabla 2. Valores máximos, mínimos y medios de algunos parámetros de los estériles predominantes en las parcelas de la escombrera de la mina de As Pontes (Monterroso *et al.*, 1999)**

		Tipo de estériles					
		TV	Sl-1	Sl-2	Sl-3	C	Mx
pH <sub>agua</sub>	Media	4.7	3.6	4.9	6.6	5.2	6.8
	mín.-máx.	3.0-6.1	2.8-4.5	4.2-5.4	5.8-7.5	4.7-6.3	4.6-8.4
% S	Media	0.8	0.27	0.12	0.05	0.2	0.136
	mín.-máx.	0.00-0.27	0.01-1.33	0.00-0.52	0.01-0.24	0.00-0.55	0.05-0.23
% Arcilla	Media	15.1	11.4	10.1	10.5	9.2	10.8
	mín.-máx.	4.5-33.9	5.3-18.2	2.8-23.3	4.5-25.0	2.3-17.4	4.4-19.8
% C	Media	2.86	0.79	0.87	0.79	1.57	0.96
	mín.-máx.	1.35-4.63	0.39-2.22	0.27-2.79	0.26-1.60	0.77-3.45	0.56-2.15
CICe	Media	4.81	4.88	5.24	8.09	6.38	5.79
	mín.-máx.	1.90-9.94	1.39-16.00	1.39-12.03	1.82-17.18	1.32-13.25	1.20-11.62
% Al	Media	48.3	41.1	18.5	1.7	21.6	4.8
	mín.-máx.	0.7-79.7	0.3-71.6	0.5-79.4	0.1-7.1	0.5-65.0	0.3-34.6

(TV = tierra vegetal; pizarras con alto (Sl-1), medio (Sl-2) y bajo (Sl-3) contenido de sulfuros; C = cenizas; Mx = mezcla: Sd/Sl-3/C)

## 2.2 MUESTREO

Para el presente trabajo se realizaron dos campañas de muestreo del suelo, en otoño de los años 1992 y 2012, utilizando siempre una metodología idéntica. En cada parcela, las muestras de suelo se tomaron en dos rangos de profundidad: I = 0-15 cm, y II = 15-30 cm. En cada profundidad, se tomaron cuatro muestras (cada una compuesta de 10 submuestras tomadas en diferentes transectos en cada parcela).

### 2.3 ANÁLISIS DE PARÁMETOS GENERALES

Todas las determinaciones se realizaron en el año de muestreo, utilizando los mismos métodos analíticos. Las muestras de suelo se secaron a 40°C, se tamizaron (2 mm) y se homogeneizaron. En la fase sólida se realizaron las siguientes determinaciones: pH en agua ( $\text{pH}_{\text{agua}}$ ) y en KCl 0.1 M ( $\text{pH}_{\text{KCl}}$ ) relación sólido: líquido 1:2.5 (Gutián-Ojea y Carballas, 1976); C y N totales (mediante un autoanalizador LECO CNS - 2000, USA.); capacidad de intercambio catiónico efectiva (CICe), considerada como la suma de Ca, Mg, Na, K y Al (Kamprath, 1970), siendo estos cationes desplazados por  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1M (Peech *et al.*, 1947) y determinados por espectrómetro de absorción atómica (Perkin Elmer AAnalyst 200, EE. UU.), la saturación de Al fue calculada como  $\text{Al}/(\text{CICe}) \times 100$  y el P disponible se determinó por el método Mehlich (1984).

Para estimar la disolución del suelo se utilizaron extractos acuosos (relación suelo: agua destilada 1:10, con un tiempo de contacto de 3 días). Los extractos se filtraron (0.45  $\mu\text{m}$ ) y en ellos se determinó: pH (pH-metro), conductividad eléctrica (conductivímetro), Ca y Mg (espectrofotometría de absorción atómica), Na y K (espectrofotometría de emisión) y sulfato (turbidimetría, Bardsley y Lancaster, 1960). El fluoruro total se determinó por voltimetría mediante un electrodo selectivo, después de la adición de Tisab IV para ajustar la fuerza iónica total y tamponar el sistema.

### 2.4 FRACCIONAMIENTO DE ALUMINIO EN LA FASE SÓLIDA

Se realizaron extracciones no secuenciales con reactivos específicos para extraer diferentes formas de Al de la fase sólida. El oxalato de amonio (relación suelo:disolución 1:100, 4 h de agitación en oscuridad) permite estimar el Al no cristalino total (Alo; Blakemore, 1978). El pirofosfato de sodio (Alp; relación suelo:disolución 1:100, 16 h de agitación) permite estimar el Al unido orgánicamente (Alp; Bascomb, 1968). El Al inorgánico no cristalino (Alop) se calculó como la diferencia entre Alo y Alp (García-Rodeja *et al.*, 2004). El  $\text{CuCl}_2$  0.5 M (relación suelo:disolución 1:10, 30 min de agitación) estima los complejos organoaluminicos de baja y media estabilidad (Alcu; Juo y Kamprath, 1979). El Al  $\text{LaCl}_3$  0.33 M (relación suelo:disolución 1:10, 2 h de agitación), estima los complejos organoaluminicos más lábiles (Alla; Hargrove y Thomas, 1981). El Al extraído con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1 M (relación suelo:disolución 1:20, tiempo de contacto, 12 h) se consideró Al intercambiable ( $\text{AlNH}_4$ ; Peech *et al.*, 1947). El aluminio en los distintos extractos se determinó mediante espectrofotometría de absorción

atómica (Perkin Elmer AAnalyst 200, EE.UU.). Los complejos organoalumínicos de alta estabilidad se obtuvieron por la diferencia Alp - Alcu (Alpcu), los de estabilidad media por la diferencia Alcu - Alla (Alcula) y los de baja estabilidad por la diferencia Alla - AlNH<sub>4</sub> (AllaNH<sub>4</sub>) Urrutia *et al.*, 1995).

## 2.5 FRACCIONAMIENTO DE ALUMINIO EN LA DISOLUCIÓN DEL SUELO

El procedimiento fue descrito en la sección de material y métodos y en el capítulo anterior, por lo que aquí presenta un resumen de la metodología utilizada. El Al total (AITF) en disolución se determinó mediante el método de Dougan y Wilson (1974) después de una digestión ácida de las muestras, mientras que el Al reactivo (AIR) se determinó directamente, sin digestión previa. La fracción Al soluble en ácido (Alsa) se calculó por diferencia entre AITF y AIR; esta fracción Alsa incluye polímeros, coloides y/o complejos Al-materia orgánica (Driscoll, 1985). El Al reactivo (AIR) se separó en Al monomérico lábil (AIL) y Al monomérico no lábil (AlnL) mediante una columna de intercambio iónico que contiene la resina Amberlita IR-120, con H<sup>+</sup> y Na<sup>+</sup>, con un pH del efluente similar al de las muestras que se van a analizar (Driscoll, 1985; Álvarez *et al.*, 1992). El aluminio no lábil (AlnL) es el que atraviesa la columna y consiste principalmente en Al monomérico orgánico; el que queda retenido por la columna es el aluminio lábil (AIL), Al monomérico inorgánico, que se estima como la diferencia entre AIR y AlnL. En todos los casos el aluminio se determinó mediante espectrofotometría visible, por el método del pirocatecol violeta (Dougan y Wilson, 1974). La especiación del Al lábil en Al<sup>3+</sup>, Al-OH, Al-F y Al-SO<sub>4</sub> se realizó utilizando el software SOLMINEQ (Kharaka *et al.*, 1989), que requiere para los cálculos las concentraciones de AIL, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y F<sup>-</sup> en la disolución del suelo, así como el pH.

## 2.6 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Los análisis estadísticos se llevaron a cabo utilizando SPSS 21 (IBM, EE.UU.). Se realizaron diferentes análisis de varianza de una vía, así como pruebas de homogeneidad de varianza y prueba post-hoc de Tukey (utilizada para comparar tres tipos de estrategias de restauración en cada muestreo,  $\alpha = 0.05$ ). Los análisis se complementaron con la prueba t de Student (utilizada para comparar, por un lado, los dos muestreos y, por otro, los dos tipos de profundidad del suelo,  $\alpha = 0.05$ ). Se realizaron análisis de correlación bivariada entre diferentes propiedades del suelo,

calculando los coeficientes de correlación de Pearson ( $r$ ), considerando que hay diferencias significativas para  $p = 0.05$  y  $p = 0.01$ .

### 3 RESULTADOS

#### 3.1 CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS PARCELAS

Las Tablas 3 y 4 muestran las características generales de las fases sólida y líquida, correspondientes a las capas superficiales y subsuperficiales en las parcelas objeto de estudio, para los años 1992 y 2012.

Al comienzo del seguimiento de las parcelas (1992), las muestras superficiales de las parcelas cuya estrategia de restauración consistió en una gestión selectiva de los materiales estériles mostraban valores de pH significativamente más elevados que las parcelas cubiertas con tierra vegetal (6.1-6.7 vs 4.7-5.3, respectivamente) y no se diferenciaron significativas de la parcela de control (P104). Las capas subsuperficiales fueron generalmente más ácidas, especialmente en la parcela de control (Tabla 3). Tanto los valores de pH en KCl como en la disolución del suelo siguieron una tendencia similar a la del pH en agua.

Veinte años después (2012), se observó una disminución generalizada y significativa ( $p < 0.05$ ) de los valores de pH (en agua, KCl y en la disolución del suelo) en la capa superficial (con descensos incluso superiores a la unidad), mientras las diferencias entre los dos muestreos fueron poco acusadas en la capa subsuperficial (Tabla 3). En cualquier caso, las parcelas que presentaban los valores de pH más altos en 1992 mantuvieron niveles más altos en 2012 (Tabla 3).

En 1992, el porcentaje de C en la capa superficial fue significativamente mayor ( $p < 0.05$ ) en las parcelas cubiertas con tierra vegetal ( $> 2\%$  vs  $< 1.2\%$ ), especialmente en la parcela TH03. Veinte años después, se observó un aumento significativo en algunas parcelas; más pronunciado en dos de las que no fueron tratadas con tierra vegetal (A25 y control). En cualquier caso, los valores de C siguen siendo más altos en las parcelas que se cubrieron con tierra vegetal (Tabla 3). Los valores porcentuales de nitrógeno siguieron una tendencia similar a la de C (Tabla 3).

Tabla 3. Valores medios y desviación para algunos parámetros determinados en fase sólida de las parcelas estudiadas (I = 0-15 cm y II = 15-30 cm)

	THO4		P205		A25		P104		THO3		THO2														
	1992	2012	1992	2012	1992	2012	1992	2012	1992	2012	1992	2012													
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II													
pH (H <sub>2</sub> O)	Media	6.3	5.5	5.2	5.4	6.1	5.4	5.2	5.4	6.7	6.9	5.1	5.3	5.1	5.1	5.3	4.2	4.4	4.4						
	STD	1.14	1.24	0.65	0.71	0.61	0.75	0.35	0.32	0.77	1.30	0.26	0.49	0.87	0.45	0.34	0.25	0.17	0.48	0.09	0.18	0.61	1.62	0.62	0.52
pH (KCl)	Media	6.0	5.0	4.4	4.8	5.6	4.6	4.1	4.2	6.2	6.4	4.2	4.3	4.7	3.4	4.0	4.0	4.2	4.4	4.1	4.2	4.7	3.9	3.7	3.8
	STD	1.17	1.29	0.46	0.01	0.90	0.69	0.21	0.15	0.77	1.39	0.15	0.29	0.82	0.54	0.31	0.37	0.05	0.33	0.10	0.12	0.45	1.34	0.19	0.20
N (%)	Media	0.13	0.13	0.06	0.05	0.13	0.08	0.20	0.08	0.10	0.09	0.11	0.10	0.09	0.10	0.19	0.19	0.33	0.23	0.31	0.25	0.25	0.13	0.21	0.17
	STD	0.03	0.04	0.02	0.01	0.03	0.03	0.09	0.01	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.08	0.07	0.05	0.07	0.07	0.04	0.05	0.04	0.07	0.08
C (%)	Media	1.03	0.86	0.87	0.69	0.90	0.42	0.82	1.05	0.97	0.97	1.89	1.45	1.10	1.21	2.40	2.30	3.16	2.03	4.32	3.05	2.17	0.62	2.59	1.76
	STD	0.29	0.17	0.14	0.11	0.19	0.07	0.41	0.11	0.30	0.49	0.31	0.35	0.20	0.57	1.59	1.39	0.21	0.61	1.81	0.67	0.42	0.09	0.89	0.58
Cp (%)	Media	-	-	0.32	0.16	-	-	0.30	0.43	-	-	0.78	0.48	-	-	1.21	0.88	-	-	1.84	1.39	-	-	1.24	0.87
	STD	-	-	0.31	0.14	-	-	0.15	0.29	-	-	0.17	0.35	-	-	1.02	0.66	-	-	0.84	0.25	-	-	0.77	0.21
Ca <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> .kg <sup>-1</sup> )	Media	6.8	4.8	4.4	4.7	4.8	1.6	1.3	1.2	3.7	4.8	0.4	0.7	3.3	5.7	0.2	0.2	1.1	2.2	1.4	1.2	3.0	1.7	0.6	0.7
	STD	2.9	3.2	0.5	0.8	2.6	0.7	0.7	0.8	2.4	2.2	0.5	0.7	2.9	4.7	0.2	0.2	0.5	1.2	1.1	1.0	2.0	2.1	0.3	0.5
Mg <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> .kg <sup>-1</sup> )	Media	0.94	0.79	2.15	2.37	0.40	0.26	0.56	0.39	0.95	1.02	0.18	0.18	0.38	0.78	0.08	0.06	0.25	0.65	0.62	0.47	0.46	0.44	0.29	0.25
	STD	0.34	0.36	0.13	0.40	0.15	0.09	0.09	0.08	0.91	0.86	0.15	0.16	0.28	0.69	0.03	0.02	0.15	0.44	0.36	0.25	0.45	0.65	0.10	0.08
Na <sup>+</sup> (cmol <sub>c</sub> .kg <sup>-1</sup> )	Media	0.11	0.10	0.08	0.11	0.69	0.20	0.09	0.05	0.14	0.10	0.10	0.10	0.16	0.07	0.08	0.07	0.14	0.48	0.20	0.17	0.21	0.10	0.08	0.07
	STD	0.06	0.06	0.01	0.03	0.47	0.28	0.02	0.01	0.15	0.03	0.03	0.02	0.11	0.03	0.02	0.03	0.05	0.32	0.06	0.05	0.19	0.08	0.05	0.02
K <sup>+</sup> (cmol <sub>c</sub> .kg <sup>-1</sup> )	Media	0.19	0.19	0.37	0.36	0.35	0.15	0.41	0.29	0.23	0.15	0.45	0.40	0.17	0.07	0.30	0.28	0.20	0.24	0.38	0.32	0.19	0.07	0.31	0.28
	STD	0.05	0.08	0.03	0.02	0.14	0.14	0.04	0.01	0.07	0.02	0.08	0.05	0.09	0.04	0.07	0.04	0.02	0.09	0.07	0.03	0.14	0.05	0.02	0.02
ClCe (cmol <sub>c</sub> .kg <sup>-1</sup> )	Media	8.3	6.7	7.5	8.0	6.4	2.6	4.1	3.3	5.2	6.4	3.9	3.4	4.9	8.8	3.2	3.2	3.8	4.9	6.3	5.4	4.9	3.6	4.8	4.6
	STD	3.2	2.7	0.3	0.6	3.1	0.9	0.6	0.4	3.2	2.6	0.3	0.1	3.3	5.4	1.9	1.8	0.2	0.8	1.7	0.9	1.9	2.4	0.5	1.3
% Al	Media	2.8	15.0	7.2	6.5	3.9	15.7	44.1	44.2	3.9	5.8	71.1	59.1	20.9	33.6	70.5	71.2	56.0	32.1	61.3	60.8	27.5	48.4	74.7	72.5
	STD	3.4	18.1	6.0	9.2	7.1	11.7	14.0	17.6	4.2	11.7	18.8	27.0	14.7	24.8	26.0	27.6	16.2	32.0	15.2	21.2	23.0	26.8	5.7	4.7
TEXTURA	fa	fa	-	-	fa	fa	-	-	-	f	f	-	-	fa	fa	-	-	fl	fl	-	-	fl	fl	-	-

Nota. f = franco; fa = franco arenoso; fl = franco limoso

Al inicio del ensayo (1992), los valores más elevados de conductividad eléctrica ( $CE > 4400 \text{ dS m}^{-1}$ ) y  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $> 1900 \text{ mg L}^{-1}$ ) correspondieron a la parcela de control en ambas profundidades, siendo significativamente más altos ( $p < 0.05$ ) que en el resto de las parcelas ( $< 1120 \text{ dS m}^{-1}$  para CE y  $< 410 \text{ mg L}^{-1}$  para  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Veinte años después (2012), se produjeron disminuciones significativas ( $p < 0.05$ ) para ambos parámetros en todas las parcelas y en ambas capas del suelo ( $\text{SO}_4^{2-} < 40 \text{ mg L}^{-1}$  y CE generalmente  $< 55 \text{ dS m}^{-1}$ ).

El Ca, Mg, Na y K solubles mostraron un comportamiento similar a la de CE y  $\text{SO}_4^{2-}$ , con valores significativamente más elevados en la parcela de control al inicio del seguimiento (1992) y una marcada disminución en todas las parcelas después de 20 años. La tendencia no fue tan clara en los cationes intercambiables (Tabla 3), mientras que los valores de CICE fueron bajos en todas las parcelas ( $< 9 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ) durante todo el período de estudio (Tabla 4).



Tabla 4. Valores medios y desviación para algunos parámetros determinados en fase líquida de las parcelas estudiadas (I = 0-15 cm y II = 15-30 cm)

	THO4				P205				A25				P104				THO3				THO2				
	1992		2012		1992		2012		1992		2012		1992		2012		1992		2012		1992		2012		
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	
pH	Media	6.5	6.1	5.4	5.3	7.2	5.9	5.7	5.2	7.2	6.7	5.4	5.5	5.6	3.3	4.4	4.3	5.8	5.1	5.3	5.5	6.4	3.7	4.9	4.5
	STD	2.0	2.0	0.4	0.6	0.9	0.7	0.2	0.4	0.5	1.6	0.5	0.6	1.3	1.0	0.4	0.3	1.5	1.2	0.4	0.6	1.0	1.3	0.5	0.2
CE	Media	1118	611	46	54	445	227	30	18	606	1129	21	24	2938	4408	49	52	255	1028	42	38	606	1226	113	109
	STD	901	680	13	17	110	66	7	2	339	962	2	6	2656	2200	24	31	206	656	19	10	402	760	54	52
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Media	394	165	14	18	70	48	5	3	154	254	4	4	1035	1976	10	10	123	410	7	9	385	346	38	38
	STD	557	191	6	9	39	16	1	2	123	282	1	2	591	997	4	7	187	309	4	6	592	260	21	23
Ca	Media	48.9	54.5	3.3	4.3	49.9	18.1	0.6	0.8	60.6	146.5	0.6	1.2	295.5	361.5	0.7	0.7	20.5	157.0	1.3	1.5	67.7	97.3	6.8	6.4
	STD	25.3	63.2	1.1	1.8	25.8	6.4	0.2	0.4	39.0	143.5	0.4	0.9	182.9	136.7	0.1	0.3	22.2	100.7	0.7	1.0	53.8	136.1	4.7	4.3
Mg	Media	9.5	9.3	1.4	1.7	4.7	2.7	0.2	0.2	21.2	31.1	0.4	0.4	54.5	93.3	0.6	0.6	7.0	35.6	0.8	0.8	7.1	14.5	2.1	2.0
	STD	3.8	12.2	0.5	0.7	0.6	1.7	0.0	0.1	16.5	50.8	0.1	0.1	38.6	57.6	0.2	0.2	7.7	23.3	0.3	0.2	2.5	15.1	1.3	1.1
Na	Media	6.5	6.0	1.1	1.2	9.2	6.6	0.9	0.6	8.3	10.1	1.1	1.0	23.8	9.7	1.0	0.9	6.1	7.7	2.6	2.1	5.6	9.8	1.1	1.0
	STD	1.2	1.7	0.1	0.1	3.8	2.1	0.2	0.1	5.4	5.4	0.2	0.2	23.0	3.3	0.4	0.4	3.6	2.8	1.2	0.9	2.1	1.4	0.5	0.4
K	Media	4.9	5.0	1.8	1.5	3.1	2.2	2.8	1.4	9.5	8.0	1.6	1.5	9.4	2.8	1.6	1.2	1.5	2.3	1.5	1.1	2.2	1.7	1.9	1.4
	STD	4.2	5.9	0.3	0.5	3.2	1.8	0.7	0.2	6.4	4.2	0.2	0.3	7.6	2.8	0.6	0.5	1.3	3.4	0.7	0.4	1.3	1.5	0.3	0.1

### 3.2 FRACCIONAMIENTO DE ALUMINIO EN LA FASE SÓLIDA

La Figura 2 muestra las formas de Al en la fase sólida de las parcelas estudiadas. En general, se pueden observar tres situaciones diferentes en las capas superficiales de estas parcelas. En el primer muestreo (1992), las parcelas cubiertas con tierra vegetal (TH02 y TH03) mostraron un alto contenido de Al total no cristalino ( $A_{lo} > 4500 \text{ mg kg}^{-1}$ ), en su mayoría unido a materia orgánica ( $A_{lp} > 3500 \text{ mg kg}^{-1}$ ). La parcela construida con una mezcla de sedimentos y pizarras (A25) y la parcela control (P104), también presentaron un elevado contenido de Al total no cristalino ( $A_{lo} > 3900 \text{ mg kg}^{-1}$ ) pero fue fundamentalmente de naturaleza inorgánica ( $A_{lop} > 3300 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Finalmente, las parcelas con pizarra seleccionada (TH04 y P205) mostraron niveles bajos de Al no cristalino ( $A_{lo} < 2200 \text{ mg kg}^{-1}$ ) y era principalmente inorgánico. En las capas subsuperficiales el comportamiento es similar con la excepción de la parcela TH02, que presenta unos valores de Al no cristalino muy bajos.

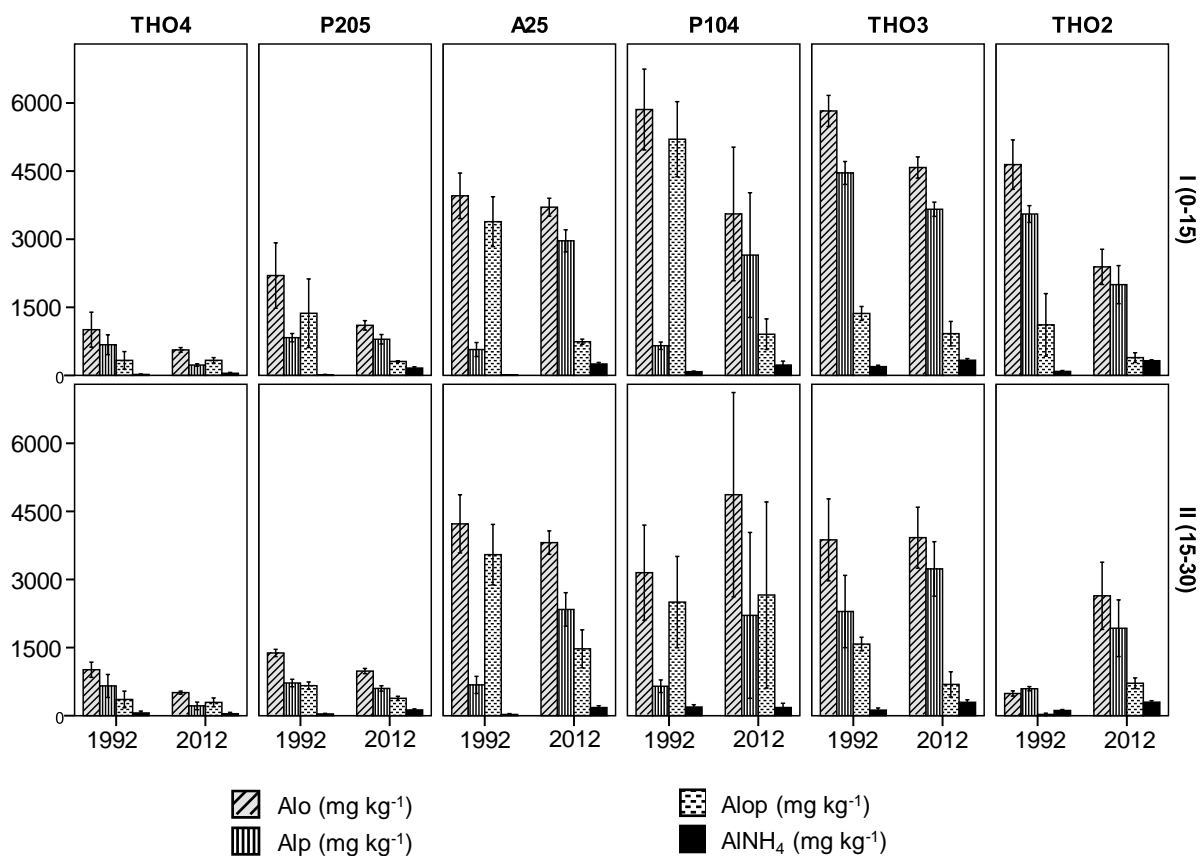


Figura 2. Fraccionamiento de Al en la fase sólida de las seis parcelas de estudio en cada año de muestreo (profundidad de las muestras I: 0-15 cm; II: 15-30 cm)

Veinte años después, en 2012, hubo descensos generalizados en el contenido de Al no cristalino en la capa superficial de todas las parcelas, disminuyendo tanto las formas orgánicas como las inorgánicas en las parcelas THO2 y THO3, mientras que la parcela A25 y la parcela de control mostraron una reducción significativa en la forma inorgánica y un aumento en las formas orgánicas (Figura 2). La tendencia no fue tan clara en la capa subsuperficial, aunque la mayoría de las parcelas mostraron un aumento del Al orgánico (Figura 2). Dentro de los complejos organoaluminicos, los de fuerte y mediana estabilidad (Alpcu y Alcula) predominaron en todas las parcelas (Figura 3).

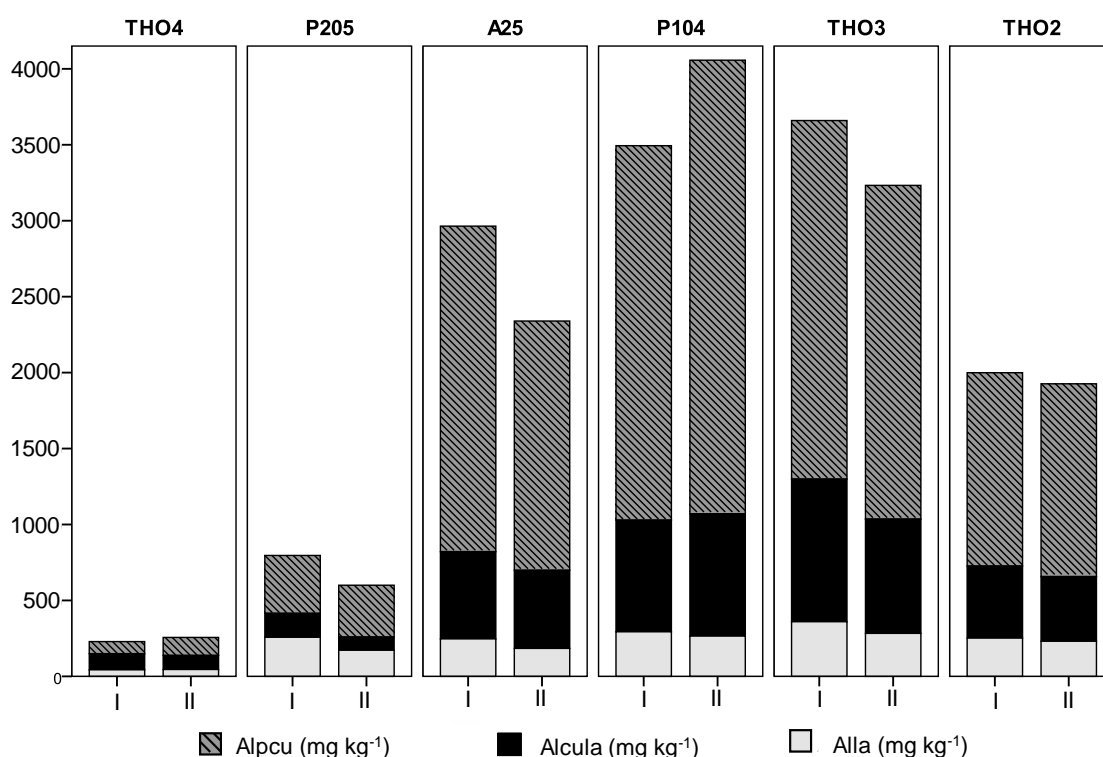


Figura 3. Formas organoaluminicas en el último año de muestreo (2012) (profundidad de las muestras I: 0-15 cm; II: 15-30 cm)

A lo largo del período de estudio se observó, además, un aumento significativo ( $p < 0.05$ ) de Al cambiante en ambas capas de la mayoría de las parcelas (multiplicándose incluso por 4 el valor inicial). Los valores más bajos correspondían a las parcelas THO4 y P205 (los dos muestreos,  $AlNH_4 < 47 \text{ mg kg}^{-1}$ ), en las que se realizó una selección del material estéril. La saturación de Al en el complejo de cambio también aumentó significativamente ( $p < 0.05$ ) a lo largo del tiempo, mostrando incrementos entre 40 y 65% en la mayoría de las parcelas, manteniendo los valores más bajos las parcelas P205 y especialmente la THO4.

### 3.3 ESPECIACIÓN DE ALUMINIO EN LA DISOLUCIÓN DEL SUELO

La figura 4 muestra el fraccionamiento de Al en la disolución del suelo en las parcelas de estudio. En el muestreo de 1992, todo el AITF era Al reactivo (AlR) en su forma lábil (AIL) en las dos profundidades. Se pueden diferenciar dos grupos de parcelas: las que tienen una concentración muy baja para todas estas formas de Al (parcelas THO4, P205 y A25, construidas con materiales estériles seleccionados) y aquellas que muestran concentraciones más altas (parcelas THO2 y THO3, cubiertas con tierra vegetal, y la parcela de control, P104).

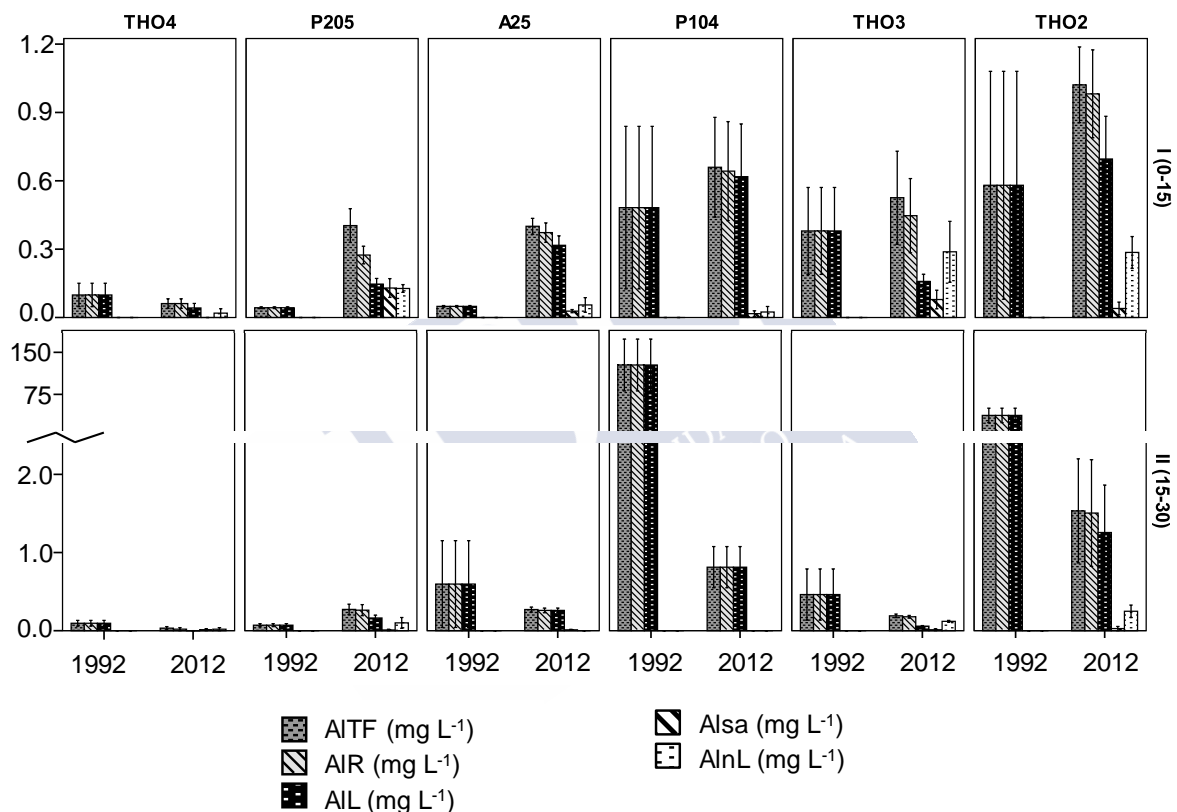


Figura 4. Especiación de Al en la fase líquida en las parcelas de estudio para cada año de muestreo (profundidad de las muestras I: 0-15 cm; II: 15-30 cm)

Estas diferencias se mantuvieron en el muestreo de 2012, observándose un aumento en el Al total, reactivo y lábil en la capa superficial de todas las parcelas (con incrementos de hasta 0.44 mg L<sup>-1</sup> en AITF). Cabe destacar la aparición en este muestreo de polímeros orgánicos y monómeros (Alsa y AlnL), especialmente en las parcelas cubiertas con tierra vegetal. En cualquier caso, el Al reactivo representó más del 80% del Al total en todas las parcelas, y el Al lábil representó más del 40% del Al reactivo. En la capa subsuperficial disminuyeron las formas de Al total, reactivo y lábil, descenso que fue muy acusado en la parcela control, que tenían las

concentraciones más elevadas (P104), y aparecieron formas de Al orgánico, aunque en concentraciones muy bajas (Figura 4).

Respecto a la especiación de Al lábil (Figura 5), en el muestreo de 1992, también se pueden diferenciar dos grupos de parcelas: 1) parcelas THO4, P205 y A25, con una baja concentración de Al lábil, prácticamente ausencia de  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Al-SO}_4$ , y predominio de  $\text{Al-OH}$ ; 2) las parcelas THO2, THO3 y control (P104), donde el Al lábil fue más abundante y se detectaron altas concentraciones de  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Al-SO}_4$ . En la capa subsuperficial, también se observaron estos dos grupos, mostrando las parcelas control y THO2 altas concentraciones de  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Al-SO}_4$ , muy superiores a las obtenidas en la capa superficial.

Veinte años después las parcelas se pueden agrupar de forma diferente, de modo que en la capa superficial de las que se restauraron con selección del estéril (THO4, P205) y la que recibió 30 cm de tierra vegetal (THO3) se observó un descenso del  $\text{Al}^{3+}$  obteniéndose las menores concentraciones de esta especie ( $<0.40 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), mientras que en el resto de las parcelas (A25, THO2 y P104) la concentración de  $\text{Al}^{3+}$  incrementó (hasta valores de  $12.46 \mu\text{mol L}^{-1}$  en la parcela control), disminuyendo la de  $\text{Al-SO}_4$  (Figura 5). Especialmente relevantes fueron los incrementos de  $\text{Al}^{3+}$  con el transcurso del tiempo en la parcela THO2 (de  $4.5$  a  $8 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) y en la parcela de control (de  $1$  a  $12.5 \mu\text{mol L}^{-1}$ ).

En las capas subsuperficiales, todas las parcelas sufrieron descensos de  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Al-SO}_4$  con el tiempo (Figura 5), principalmente aquellas parcelas que mostraron las concentraciones más altas en 1992 (THO2 y parcela control), lo cual concuerda con la marcada disminución del Al lábil mencionado anteriormente. En cualquier caso, estas parcelas mantuvieron las concentraciones más altas de  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Al-SO}_4$  ( $17-19$  y  $2-8 \mu\text{mol L}^{-1}$ , respectivamente; Figura 5).

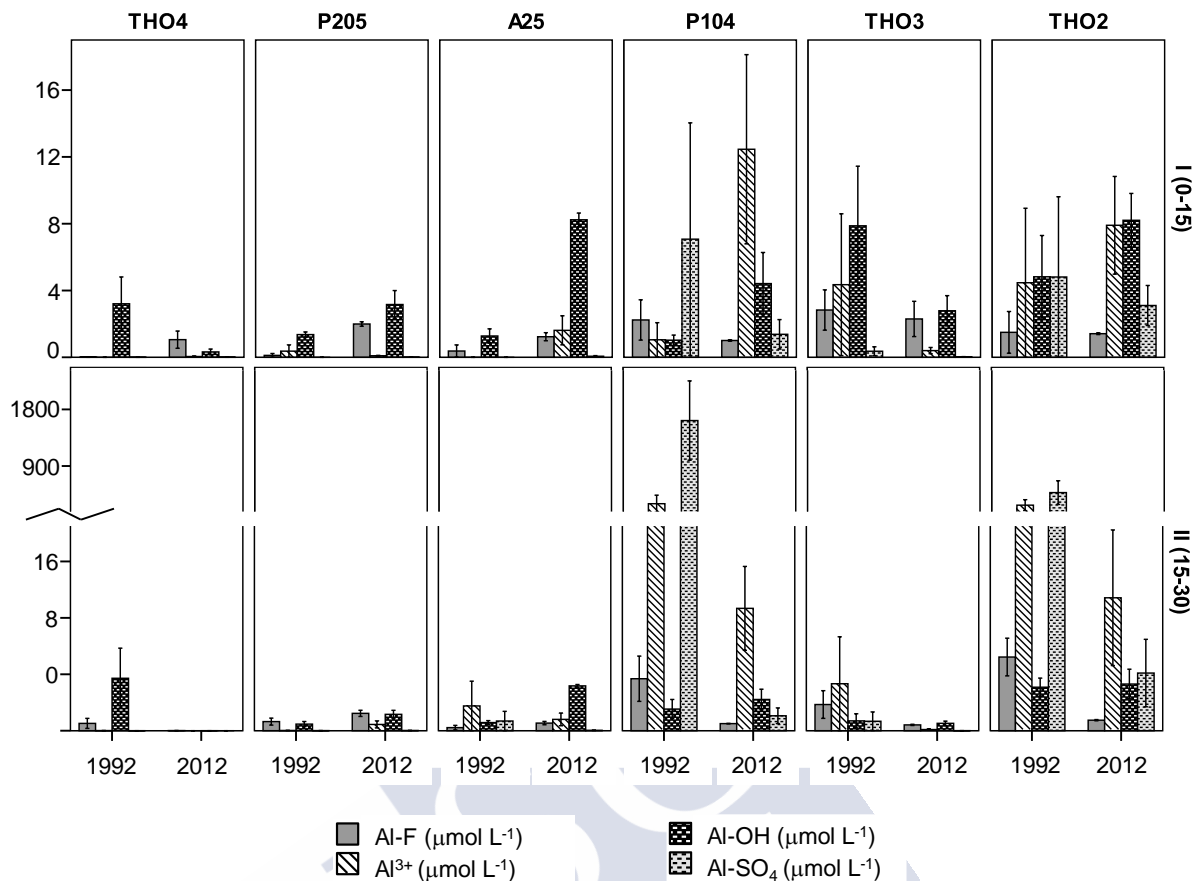


Figura 5. Especiación de Al lábil en las parcelas de estudio para cada año de muestreo (profundidad de las muestras I: 0-15 cm; II: 15-30 cm)

## 4 DISCUSIÓN

### 4.1 CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS PARCELAS

Los resultados del estudio indican que la selección de los materiales estériles, evitando la disposición en superficie de los que contienen pirita, fue la estrategia más eficaz para controlar la acidez, ya que proporciona valores de pH más altos tanto al inicio del estudio (1992) como 20 años después (2012), mientras que la aplicación superficial de tierra vegetal no causó una modificación significativa de los valores de pH en comparación con la parcela de control (Tabla 3). Kumar *et al.* (2013) sugirieron que el aumento de los valores de pH a lo largo del tiempo en las escombreras piríticas restauradas indica que los métodos aplicados fueron efectivos y apropiados. Sin embargo, el hecho de que algunas parcelas en el presente estudio mostraran una disminución en el pH no implica necesariamente que los métodos de restauración no hayan sido efectivos y adecuados. De hecho, la disminución del pH observada en algunas

parcelas se puede explicar porque se partía de un pH relativamente elevado como consecuencia de las enmiendas aplicadas al inicio de la restauración (1992), cuyo efecto desapareció con el tiempo. En cualquier caso, después de 20 años, las parcelas sometidas a selección de los materiales estériles mantuvieron pH más altos que el resto de las parcelas, con valores incluso más elevados que los de los suelos naturales de Galicia en ambas profundidades (capas de superficie y subsuelo; Álvarez *et al.*, 2002; Eimil *et al.*, 2016).

Esta estrategia también fue más efectiva para mantener los más altos niveles de Ca y los más bajos de Al cambiables y de saturación por Al en 2012, más evidente en las parcelas THO4 y P205, las únicas que no presentaron déficit de Ca según Sánchez *et al.* (2003) (Ca cambiable  $<1.5 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ). La disminución en el Ca cambiable y los cationes solubles (Ca, Mg, Na y K), detectados en todas las parcelas durante el período de 20 años, podría estar relacionado con procesos de lixiviación, muy favorecidos por la elevada pluviometría de la zona, y/o por la absorción vegetal (Binkley y Fisher, 2012), teniendo en cuenta que no se añadieron enmiendas ni fertilizantes desde el inicio de las tareas de restauración. El bajo contenido de materia orgánica y el tipo de arcilla (principalmente filosilicatos tipo 1:1; Monterroso *et al.*, 1999) podrían explicar los valores también bajos de CICE durante todo el período de estudio.

Los valores de  $\text{SO}_4^{2-}$  obtenidos al inicio del estudio (1992) concuerdan en general con las concentraciones de S que presentaban los materiales utilizados en la construcción de las parcelas, siendo más altos en la parcela control (Tabla 4). En 2012, las concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  disminuyeron, situándose en valores similares a los de los suelos naturales de Galicia (Álvarez *et al.*, 2002; Eimil *et al.*, 2016). La disminución de  $\text{SO}_4^{2-}$  observada a lo largo del tiempo en todas las parcelas puede relacionarse con la disminución de las reservas de mineral pirítico y/o la ralentización de su oxidación y, en consecuencia, del aporte de este anión por procesos de oxidación. Otros procesos que pueden intervenir en esta disminución son el lixiviado y la absorción por las plantas, así como procesos de retención sobre los componentes de carga variable que a pH ácido presentan carga positiva. Teniendo en cuenta que la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  en suelos de mina es usada frecuentemente para cuantificar el impacto de la minería pirítica (Bernhardt y Palmer, 2011; Hopkins *et al.*, 2013), en 2012 no existen problemas relacionados con la oxidación de la pirita en ninguna parcela de estudio.

Los valores de CE mostraron un comportamiento similar a los de  $\text{SO}_4^{2-}$ , coincidiendo con lo señalado por otros autores en aguas afectadas por minería pirítica (Hopkins *et al.*, 2013; Chamier *et al.*, 2015), obteniéndose correlaciones altamente significativas entre ambos

parámetros ( $r = 0.97$ ;  $p < 0.01$ ). La fuerte caída de los valores de CE a lo largo del tiempo en todas las parcelas coincide también con fuertes descensos en la concentración de Ca y Mg en disolución, con correlaciones de nuevo altamente significativas ( $r = 0.89, 0.88$ , respectivamente;  $p < 0.01$ ).

#### 4.2 FRACCIONAMIENTO DE ALUMINIO EN LA FASE SÓLIDA Y DISOLUCIÓN DEL SUELO

La selección de los materiales estériles fue la estrategia que mantuvo las concentraciones más bajas de Al en las fases sólida y líquida durante el período de estudio, especialmente cuando se utilizan pizarras libres de sulfuro (parcelas THO4 y P205; Figuras 2 y 4). Esto podría estar relacionado con la menor alteración química de estos materiales libres de sulfuro (Monterroso *et al.*, 1999). También relacionados con esto y con el bajo contenido de materia orgánica (Tabla 3), los complejos de organoaluminicos fueron poco abundantes en estas parcelas durante el período de estudio. El bajo contenido de materia orgánica en estas parcelas (especialmente en la parcela THO4) puede explicarse por unas condiciones que fueron relativamente más favorables para la oxidación de la materia orgánica que las del resto de las parcelas. Entre estas condiciones, podría ser relevante la menor presencia de Al que actúa estabilizando la materia orgánica y protegiéndola de la oxidación (Takahashi y Dahlgren, 2016), así como un pH ligeramente más alto y una textura más gruesa.

En la parcela A25, y especialmente en THO3, THO2 y la parcela control, los valores más altos de Al total no cristalino (Alo) y de Al no cristalino inorgánico (Alop) se encontraron al principio del estudio (1992). En las parcelas A25 y control, este hecho puede atribuirse a las cenizas de carbón aplicadas, cuya naturaleza no cristalina y alto contenido de alúmina (valores promedio de 30% de  $Al_2O_3$ , según Moreno *et al.*, 2005) pueden contribuir a aumentar estos compuestos. En estas parcelas, el aumento de la materia orgánica con el tiempo favoreció que la mayoría del Al no cristalino inorgánico pudiera reaccionar con compuestos húmicos, provocando un aumento de los complejos de organoaluminicos en 2012 (Figura 2). En el caso de las parcelas THO2 y THO3, los altos valores de Alo (fundamentalmente de origen orgánico) pueden relacionarse con la capa de tierra vegetal aplicada sobre la superficie, pues los valores obtenidos son del orden de los citados en suelos naturales de Galicia (Álvarez *et al.*, 2002; Eimil Fraga *et al.*, 2016).

La disminución de los minerales de Al no cristalinos (Alo y Alop) observada en 2012 en todas las parcelas podría deberse a una tendencia a aumentar la cristalinidad o bien a su

transformación en formas solubles. En parcelas sometidas a gestión selectiva de materiales estériles, la disminución podría estar relacionada con el paso a formas de mayor cristalinidad a lo largo del tiempo (Sweegers *et al.*, 2001). El pH más alto obtenido en estas parcelas favorece la precipitación de hidróxidos de Al, como indican los índices de saturación (IS) superiores a 1.5 obtenidos para la Gibbsita en 2012 (Rivas-Pérez *et al.*, 2016), que fueron más elevados que los calculados en 1992 (Monterroso *et al.*, 1994). Los hidróxidos de Al sufren una precipitación rápida y constituyen el primer paso en el proceso de neoformación de minerales como la gibbsita (Macías Vázquez y Guitián-Ojea, 1980). Por el contrario, en las parcelas tratadas con tierra vegetal y en la parcela control, los valores de IS para ese mineral fueron inferiores a 1 en el año 2012 (Rivas-Pérez *et al.*, 2016), lo que indica que la disminución de los valores de A<sub>lo</sub> y A<sub>lop</sub> no puede ser explicada por una tendencia a aumentar la cristalinidad, pero sí por un aumento del Al en disolución.

Monterroso *et al.* (1994), estudiando parcelas con pH>5 en la misma escombrera, encontraron que la actividad de Al<sup>3+</sup> estaba controlada por minerales Al(OH)<sub>3</sub> de baja cristalinidad, mientras que otros autores señalaron que los complejos organoalumínicos y el Al cambiante controlaban la actividad del Al en la disolución de suelos con pH>4.5 (Guo *et al.*, 2006; Álvarez *et al.*, 2010). En el presente estudio, podrían llevarse a cabo ambos mecanismos, dependiendo de la estrategia de restauración utilizada. Por un lado, las parcelas que recibieron tierra vegetal y la parcela control presentaron las concentraciones más altas de Al en la fase sólida, los valores más altos de Al cambiante y de todas las formas de Al en disolución, tanto en 1992 como en 2012. Estas parcelas mostraron las concentraciones más altas de complejos organoalumínicos de alta estabilidad en 2012, si bien los complejos de media y baja estabilidad también fueron relevantes (Figura 3), sobre todo teniendo en cuenta que podrían controlar los niveles de Al en el complejo de cambio y en la disolución del suelo (Guo *et al.*, 2006; Álvarez *et al.*, 2010). Por otro lado, las parcelas que contienen pizarras sin piritita (THO4 y P205) se caracterizaron por tener bajas concentraciones de Al, tanto en la fase sólida como en la disolución del suelo, y un hidróxido de Al de baja cristalinidad podría controlar la concentración de Al soluble (Monterroso *et al.*, 1994), en concordancia con la tendencia a la precipitación rápida de estos minerales, comentada previamente.

La concentración de Al en la disolución del suelo aumentó en todas las parcelas desde el año 1992 hasta el 2012, de acuerdo con la disminución del pH, y después de 20 años aparecieron complejos organoalumínicos solubles (Al<sub>sa</sub> y Al<sub>nL</sub>). Esto último está de acuerdo con el

aumento en el contenido de materia orgánica (Tabla 3). Sin embargo, el Al lábil permaneció como la forma de Al soluble predominante, con concentraciones claramente más bajas en aquellas parcelas sometidas a la selección de materiales estériles (Figura 4). Dentro del Al lábil, las especies de Al-SO<sub>4</sub> disminuyen con el tiempo, en paralelo con la disminución de SO<sub>4</sub> y el aumento de las especies de Al más tóxicas (Al<sup>3+</sup> y Al-OH; Kinraide *et al.*, 2005). De esta forma, en 2012, hubo un mayor riesgo de toxicidad por Al, especialmente en la parcela control y en una de las que recibieron tierra vegetal en superficie (THO2). Esta mayor toxicidad por Al podría estar relacionada con el bajo pH de algunas parcelas, pues el Al<sup>3+</sup> aumenta a pH<4.5, y también de la existencia de ciertos ligandos inorgánicos como F<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Seguel *et al.*, 2013). La toxicidad de Al también podría aumentar debido a la disminución de Ca y Mg durante el período de estudio, porque estos cationes reducen los efectos negativos de Al en varias especies de plantas (Cronan y Grigal, 1995). Estos resultados de fraccionamiento del Al muestran que las parcelas sometidas a selección de pizarra (THO4 y P205) fueron aquellas con menos problemas de toxicidad por Al durante todo el período de estudio, que es una de las principales limitaciones para el establecimiento y desarrollo de plantas en ambientes ácidos tales como escombreras piríticas (Haynes y Mokolobate, 2001). Aunque la parcela A25 también se sometió a la selección de materiales estériles, la incorporación de sedimentos no produjo resultados tan satisfactorios como el uso exclusivo de pizarras seleccionadas. Del mismo modo, el uso de tierra vegetal no produjo un cambio sustancial en el período de estudio en comparación con la parcela control, especialmente cuando solo se aplicaron 15 cm de tierra vegetal (parcela THO2). La escasa efectividad de la tierra vegetal mostrada en este estudio podría estar relacionada con su bajo contenido de nutrientes y acidez inicial, así como con el prolongado tiempo de almacenamiento que tuvo lugar, lo que pudo aumentar los problemas debido a procesos de lixiviación (Mensah, 2015). Estos autores recomiendan la extensión directa de la tierra vegetal o un tiempo corto de almacenamiento antes de su aplicación en las parcelas.

## 5 CONCLUSIONES

1. La selección de estériles de pizarra con bajo contenido pirítico, resultó ser la estrategia de restauración más efectiva en la escombrera de As Pontes (A Coruña), proporcionando las mejores condiciones químicas para el desarrollo de la planta, tanto al comienzo del ensayo (1992) como 20 años después (2012). Mediante el uso de esta estrategia de restauración, en 2012 se obtuvieron las mejores condiciones ácido-base, los valores más altos de Ca cambiante y los valores más bajos de Al, tanto en la fase sólida (no cristalino y en posiciones de cambio) como en la disolución del suelo, así como las menores concentraciones de las especies de Al más tóxicas ( $Al^{3+}$  y Al-OH).
2. Las parcelas que recibieron tierra vegetal no difirieron de la parcela control (en la que no se aplicaron técnicas de restauración) en la mayoría de los parámetros.
3. En función de estos resultados, el uso de técnicas de restauración de escombreras de mina basadas en la selección de los materiales estériles sería más efectivo y recomendable que la adición de tierra vegetal, considerando además que la tierra vegetal es un recurso escaso.

## 6 REFERENCIAS

- Álvarez E, Fernández-Sanjurjo MJ, Otero XL, Macías F. 2010. Aluminium geochemistry in the bulk and rhizospheric soil of the species colonising an abandoned copper mine in Galicia (NW Spain). *Journal of Soils and Sediments* 10: 1236-1245.
- Álvarez E, García-Rodeja E, Calvo de Anta R. 1992. Parent soil materials and toxic species of Al in acid soils of Galicia (Spain). *Fresenius Environmental Bulletin* 1: 553-558.
- Álvarez E, Monterroso C, Fernández-Marcos ML. 2002. Aluminium fractionation in Galician (NW Spain) forest soils as related to vegetation and parent material. *Forest Ecology and Management* 166: 193-206.
- Bardsley C, Lancaster J. 1960. Determination of reserve sulfur and soluble sulfates in soils. *Soil Science Society of America Journal* 24: 265-268.
- Bascomb CL. 1968. Distribution of pyrophosphate-extractable iron and organic carbon in soils of various groups. *Journal of Soil Science* 19: 251-268.
- Bernhardt ES, Palmer MA. 2011. The environmental costs of mountaintop mining valley fill operations for aquatic ecosystems of the Central Appalachians. *Annals of the New York Academy of Sciences* 1223: 39-57.

- Binkley D, Fisher R. 2012. *Ecology and Management of Forest Soils* fourth Edition. John Wiley & Sons: New York.
- Blakemore LC. 1978. Exchange complex dominated by amorphous material (ECDAM). In *The Andisol Proposal*, Smith GD (ed.). Soil Bureau, DSIR: New Zealand; 21-22.
- Chamier J, Wicht M, Cyster L, Ndindi NP. 2015. Aluminium (Al) fractionation and speciation; getting closer to describing the factors influencing  $Al^{3+}$  in water impacted by acid mine drainage. *Chemosphere* 130: 17-23.
- Ciarkowska K, Gargiulo L, Mele G. 2016. Natural restoration of soils on mine heaps with similar technogenic parent material: A case study of long-term soil evolution in Silesian-Krakow Upland Poland. *Geoderma* 261: 141-150.
- Conesa HM, Schulin R. 2010. The Cartagena–La Unión mining district (SE Spain): a review of environmental problems and emerging phytoremediation solutions after fifteen years research. *Journal of Environmental Monitoring* 12: 1225-1233.
- Cronan CS, Grigal DF. 1995. Use of Calcium/Aluminum Ratios as Indicators of Stress in Forest Ecosystems. *Journal of Environmental Quality* 24: 209-226.
- Dougan WK, Wilson AL. 1974. The absorptiometric determination of aluminium in water. A comparison of some chromogenic reagents and the development of an improved method. *Analyst* 99: 413-430.
- Driscoll CT. 1985. Aluminum in acidic surface waters: chemistry, transport, and effects. *Environmental Health Perspectives* 63: 93-104.
- Eimil Fraga C, Fernández-Sanjurjo MJ, Rodríguez-Soalleiro R, Álvarez-Rodríguez E. 2016. Aluminium Toxicity Risk for Pinus pinaster in Acid Soils (Galicia, NW Spain). *Land Degradation & Development* 27: 1731-1739.
- EPA (2007). The use of soil amendments for remediation, revitalization, and reuse. Cincinnati: EPA (Environmental Protection Agency) National Service Center for Environmental Publications. [https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-05/documents/the\\_use\\_of\\_soil\\_amendments\\_for\\_remediation\\_revitalization\\_and\\_reule.pdf](https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-05/documents/the_use_of_soil_amendments_for_remediation_revitalization_and_reule.pdf)
- García-Rodeja E, Nóvoa JC, Pontevedra X, Martínez-Cortizas A, Buurman P, Nóvoa JC. 2004. Aluminium fractionation of European volcanic soils by selective dissolution techniques. *Catena* 56: 155-183.
- Gutián-Ojea F, Carballas T. 1976. *Técnicas de Análisis de Suelos* second Edition. Pico Sacro: Santiago de Compostela, Spain.

- Guo J, Vogt RD, Zhang X, Zhang Y, Seip H, Xiao J, Tang H. 2006. Aluminium mobilization from acidic forest soils in Leigongshan area, southwestern China: laboratory and field study. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 51: 321-328.
- Hargrove WL, Thomas GW. 1981. Extraction of Aluminum from Aluminum-Organic Matter Complexes. *Soil Science Society of America Journal* 45: 151-153.
- Haynes RJ, Mokolobate MS. 2001. Amelioration of Al toxicity and P deficiency in acid soils by additions of organic residues: a critical review of the phenomenon and the mechanisms involved. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 59: 47-63.
- Hopkins RL, Altier BM, Haselman D, Merry AD, White JJ. 2013. Exploring the legacy effects of surface coal mining on stream chemistry. *Hydrobiologia* 713: 87-95.
- 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*. 106.
- Juo ASR, Kamprath EJ. 1979. Copper Chloride as an Extractant for Estimating the Potentially Reactive Aluminum Pool in Acid Soils. *Soil Science Society of America Journal* 43: 35-38.
- Kamprath EJ. 1970. Exchangeable aluminum as a criterion for liming leached mineral soils. *Soil Science Society of America Proceedings* 34: 252-254.
- Kharaka Y, Gunter W, Aggarwal P, Perkins E, Debraal J. 1989. *Solmineq.88: A computer program for geochemical modelling of water-rock interactions*. California.
- Kinraide TB, Parker DR, Zobel RW. 2005. Organic acid secretion as a mechanism of aluminium resistance: a model incorporating the root cortex, epidermis, and the external unstirred layer. *Journal of Experimental Botany* 56: 1853-1865.
- Kumar MJ, Kumar PA. 2013. Physico-Chemical characterization and mine soil genesis in age series coal mine overburden spoil in chronosequence in a dry tropical environment. *Journal of Phylogenetics & Evolutionary Biology* 1: 1-7.
- Likus-Cieślík, J., Pietrzykowski, M., & Chodak, M. 2018. Chemistry of sulfur-contaminated soil substrate from a former Frasch extraction method sulfur mine leachate with various forms of litter in a controlled experiment. *Water Air and Soil Pollution* 229: 71–84.
- Macías Vázquez, F., & Guitián-Ojea, F. 1980. La presencia de gibbsita en suelos de climas templados: Una revisión de los conocimientos actuales. *Anales de Edafología y Agrobiología* 39: 301–341.

- Mehlich A. 1984. Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich 2 extractant. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 15: 1409-1416.
- Mensah, A. 2015. Role of revegetation in restoring fertility in degraded minesoils in Ghana: A review. *International Journal of Biodiversity and Conservation* 7: 57–80.
- Merino, C., Fontaine, S., Palma, G., & Matus, F. 2017. Effect of aluminium on mineralization of water extractable organic matter and microbial respiration in southern temperate rainforest soils. *European Journal of Soil Biology* 82: 56–65.
- Monterroso Martínez, C. 1995, *Caracterización de los procesos edafogeoquímicos en una escombrera de estériles de lignito en proceso de restauración ambiental (Doctoral dissertation)*, Universidade de Santiago de Compostela.
- Monterroso C, Álvarez E, Fernández-Marcos ML, Macías F. 1999. Geochemistry of aluminium and iron in mine soils from As Pontes, Galicia (N.W. Spain). *Water, Air, and Soil Pollution* 110: 81-102.
- Monterroso C, Macías F. 1998. Prediction of the acid generating potential of coal mining spoils. *International Journal of Surface Mining, Reclamation and Environment* 12: 5-9.
- Morel JL, Chenu C, Lorenz K. 2015. Ecosystem services provided by soils of urban, industrial, traffic, mining, and military areas (SUITMAs). *Journal of Soils and Sediments* 15: 1659-1666.
- Moreno N, Querol X, Andrés JM, Stanton K, Towler M, Nugteren H, Janssen-Jurkovicová M, Jones R. 2005. Physico-chemical characteristics of European pulverized coal combustion fly ashes. *Fuel* 84: 1351-1363.
- Nogueirol RC, Monteiro FA, Gratão PL, Borgo L, Azevedo RA. 2015. Tropical soils with high aluminum concentrations cause oxidative stress in two tomato genotypes. *Environmental Monitoring and Assessment* 187: 1-16.
- Pająk M, Gąsiorek M, Cygan A, Wanic T. 2015. Concentrations of Cd, Pb and Zn in the top layer of soil and needles of scots pine (*Pinus sylvestris* L.): A case study of two extremely different conditions of the forest environment in Poland. *Fresenius Environmental Bulletin* 24: 71-76.
- Peech M, Alexander LT, Dean LA, Reed JF. 1947. *Methods of soil analysis for soil-fertility investigations* U.S. Dept. of Agriculture: Washington, D.C.

- Rivas-Pérez IM, Fernández-Sanjurjo MJ, Núñez-Delgado A, Macías F, Monterroso C, Álvarez-Rodríguez E. 2016. Aluminum fractionation and speciation in a coal mine dump: Twenty years of time-course evolution. *Geoderma* 273: 45-53.
- Sanchez PA, Palm CA, Buol SW. 2003. Fertility capability soil classification: a tool to help assess soil quality in the tropics. *Geoderma* 114: 157-185.
- Seguel A, Cumming J, Klugh Stewart K, Cornejo P, Borie F. 2013. The role of arbuscular mycorrhizas in decreasing aluminium phytotoxicity in acidic soils: a review. *Mycorrhiza* 23: 167-183.
- Sena K, Barton C, Angel P, Agouridis C, Warner R. 2014. Influence of Spoil Type on Chemistry and Hydrology of Interflow on a Surface Coal Mine in the Eastern US Coalfield. *Water, Air, & Soil Pollution* 225: 2171.
- Séré G, Schwartz C, Renat J, Ouvrard S, Watteau F, Villemin G, Morel J. 2010. Early pedogenic evolution of constructed Technosols. *Journal of Soils and Sediments* 10: 1246-1254.
- Sweegers C, de Coninck HC, Meekes H, van Enkevort WJP, Hiralal IDK, Rijkeboer A. 2001. Morphology, evolution and other characteristics of gibbsite crystals grown from pure and impure aqueous sodium aluminate solutions. *Journal of Crystal Growth* 233: 567-582.
- Takahashi T, Dahlgren RA. 2016. Nature, properties and function of aluminum-humus complexes in volcanic soils. *Geoderma* 263: 110-121.
- Urrutia M, Macías F, García-Rodeja E. 1995. Evaluación del  $\text{CuCl}_2$  y del  $\text{LaCl}_3$  como extractantes de aluminio en suelos ácidos de Galicia. *Nova Acta Científica Compostelana (Biología)* 5: 173-182.
- Val C, García-Olaizola A, Gil A. 1988. Restauración de la escombrera de la Mina de Puentes. *VIII Congreso Internacional de Minería y Metalurgia*. Oviedo, Spain.
- Zhao Z, Shahrour I, Bai Z, Fan W, Feng L, Li H. 2013. Soils development in opencast coal mine spoils reclaimed for 1–13 years in the West-Northern Loess Plateau of China. *European Journal of Soil Biology* 55: 40-46.
- Zipper, C. E., Burger, J. A., Skousen, J. G., Angel, P. N., Barton, C. D., Davis, V., & Franklin, J. A. 2011. Restoring forests and associated ecosystem services on Appalachian coal surface mines. *Environmental Management* 47: 751–765.
- Zornoza, R., Acosta, J. A., Faz, A., & Bååth, E. 2016. Microbial growth and community structure in acid mine soils after addition of different amendments for soil reclamation. *Geoderma* 272: 64-72.

## 4.4 ADSORCIÓN COMPETITIVA DE AS(V) Y P EN MATERIAL PIRÍTICO, SUELOS Y OTROS MATERIALES RESIDUALES

Este apartado ha sido publicado en *International Journal of Environmental Research and Public Health* 12: 15706-15715; 2015. <https://doi.org/10.3390/ijerph121215016>



International Journal of  
*Environmental Research  
and Public Health*



*Article*

### **As(V) and P Competitive Sorption on Soils, By-Products and Waste Materials**

Ivana María Rivas-Pérez <sup>1</sup>, Remigio Paradelo-Núñez <sup>2</sup>, Juan Carlos Nóvoa-Muñoz <sup>2</sup>,  
Manuel Arias-Estévez <sup>2</sup>, María José Fernández-Sanjurjo <sup>1</sup>, Esperanza Álvarez-Rodríguez <sup>1</sup> and  
Avelino Núñez-Delgado <sup>1,\*</sup>

Received: 25 September 2015; Accepted: 4 December 2015; Published: 10 December 2015  
Academic Editors: Ravi Naidu and Mohammad Mahmudur Rahman



## RESUMEN

Se realizaron experimentos de tipo batch para estudiar la adsorción competitiva de As(V) y P en estériles de mina piríticos, suelos de Galicia (forestal y de viñedo) y distintos materiales residuales (material granítico, concha de mejillón de distintos tamaños, ceniza de calcinación de concha de mejillón, serrín de pino y residuos finos resultantes del procesado de pizarra para su uso comercial). La competencia entre As(V) y P fue muy patente en el caso de ambos suelos, en el material granítico, en los residuos de pizarra, en las conchas de mejillón y en el serrín de pino, mostrando todos ellos una mayor afinidad por el P. Por el contrario, en el material pirítico y en la ceniza de calcinación de la concha de mejillón no se observó competencia entre As(V) y P, presentando ambos materiales una afinidad muy alta y similar por los dos elementos. Estos resultados nos permiten conocer la capacidad que tienen todos estos materiales para retener conjuntamente As y P, lo cual es importante en situaciones donde ambos contaminantes pueden llegar a la vez al medio y competir por los sitios de adsorción.

## 1 INTRODUCCIÓN

La contaminación por arsénico es un problema de salud pública, principalmente en relación con su presencia en el agua potable. El uso de conservantes de madera que incluyen arsénico puede originar episodios de contaminación por este elemento en zonas forestales (Smith *et al.*, 1998), y los herbicidas que llevan este elemento podrían tener un efecto similar cuando se usan en suelos de viñedo (Gur *et al.*, 1979), lo que aumenta el riesgo de contaminación de suelos y aguas (Clothier *et al.*, 2006). Además, diversas fuentes antropogénicas, como la agricultura, la minería y las actividades industriales, pueden causar contaminación ambiental por P, lo que puede conducir a la eutrofización (Thomas *et al.*, 1992 y Garnier *et al.*, 2005).

En algunos casos, los suelos pueden recibir la aplicación simultánea de P (mediante fertilización) y As (mediante el uso de pesticidas), lo que podría provocar una competencia entre ellos por los sitios de adsorción de los suelos (Zhang *et al.*, 2008, Violante *et al.*, 2009 y Zeng *et al.*, 2012). En este sentido, podría producirse un mayor riesgo de contaminación de suelos y aguas si la competencia con fosfato inhibe la adsorción de arsénico y/o causa una liberación del arsénico previamente adsorbido.

Trabajos anteriores han estudiado la retención/liberación de As(V) en suelos y en varios materiales adsorbentes (Bowell 1994, Zhang *et al.*, 2015 y Qi *et al.*, 2015), y otros estudios se han centrado en la retención/liberación de P (Maguire *et al.*, 2001, Rahnemaie *et al.*, 2007,

Devau *et al.*, 2010, Buckingham *et al.*, 2010 y Weng *et al.*, 2011). También se evaluó la eficacia de diferentes materiales adsorbentes para retener simultáneamente dos o más aniones, incluidos arseniato y fosfato (Deng y Yu, 2012, Castaldi *et al.*, 2014, Neupane *et al.*, 2014 y Parschova *et al.*, 2015).

Sin embargo, la adsorción competitiva de fosfato/arseniato aún no se ha estudiado en materiales piríticos y en muchos suelos y materiales adsorbentes. Por ello, en este trabajo se estudia la adsorción competitiva As(V) y P en materiales piríticos y diferentes suelos y residuos, concretamente un suelo forestal, un suelo de viñedo, material granítico (todos ellos podrían recibir simultáneamente fertilización con P y pesticidas que contengan As), concha de mejillón gruesa y fina, cenizas de calcinación de concha de mejillón, serrín de pino, residuos finos de procesado de pizarra (todos estos materiales son subproductos que podrían actuar como bioadsorbentes, especialmente interesantes si tienen el potencial de eliminar de manera eficiente el fosfato y el arseniato simultáneamente). Los resultados podrían ser muy útiles para conocer el potencial que tienen los estériles piríticos para retener estos contaminantes cuando se encuentran en la escombrera o cuando ésta se usa como vertedero. También permitirá programar prácticas de gestión apropiadas para estos suelos, así como el correcto reciclaje de los residuos estudiados como bioadsorbentes, usándolos cuando esté justificado en medios sólidos o líquidos donde ambos contaminantes estén presentes simultáneamente.

## 2 MATERIAL Y MÉTODOS

### 2.1 MATERIAL

Los materiales utilizados para este estudio fueron material pirítico, un suelo forestal, un suelo de viñedo, material granítico, concha de mejillón molida fina (<1mm) y gruesa (0.5-3 mm), ceniza de calcinación de concha de mejillón, serrín de pino y residuos finos del procesado de pizarra. La mayoría de esos materiales fueron descritos previamente por Seco-Reigosa *et al.* (2013). Adicionalmente, Osorio-López *et al.* (2014) describieron el suelo de viñedo, Seco-Reigosa *et al.* (2014) describieron las cenizas de concha de mejillón, Otero *et al.* (2015) describieron el material pirítico y el suelo forestal, y finalmente Seco-Reigosa *et al.* (2015) describieron el material granítico. En estos trabajos, nuestro equipo de investigación estudió la cinética de adsorción, así como el ajuste de los datos de adsorción a los modelos de adsorción, los efectos de factores como la concentración, el pH y algunos aniones competitivos, y también

el fraccionamiento y el efecto del tiempo de incubación en la adsorción de As(V), Cr(VI) y/o Hg(II). Sin embargo, en ninguno de estos trabajos anteriores se ha estudiado la competencia de P y As(V) por los sitios de adsorción, que es el objetivo del presente estudio.

El material pirítico utilizado en este estudio pertenece a la mina de Touro (A Coruña). El suelo forestal está desarrollado sobre granito en las cercanías de la fábrica de aluminio de San Cibrao, (Lugo), con predominio de la especie arbórea *Eucalyptus globulus*, en él se tomaron muestras del horizonte A. El suelo del viñedo se encuentra en Sober (Lugo), donde se recogieron muestras de la superficial (20 cm). El material granítico se tomó en Santa Cristina (Ribadavia, Ourense) y es similar a un horizonte C, actualmente expuesto a la atmósfera después de la eliminación de los horizontes superiores. Las conchas de mejillón finamente trituradas fueron proporcionadas por la empresa Abonomar S.L. (Illa de Arousa, Pontevedra). La ceniza de calcinación de la concha de mejillón fue suministrada por la empresa Calizamar S.L. (Boiro, A Coruña). El serrín de pino de la marca Vitakraft, está a la venta en centros comerciales (Las Rozas, España). Los residuos finos procedentes del labrado de la pizarra fueron suministrados por la empresa Europizarras S.L. (A Fonsagrada, Lugo).

El suelo forestal y el de viñedo, así como los materiales piríticos y graníticos, fueron muestreados en zigzag (0-20 cm de profundidad), tomando 10 submuestras para hacer una muestra compuesta. Estas muestras fueron transportadas al laboratorio para ser secadas al aire y tamizadas a través de 2 mm. Finalmente, se realizó la caracterización química en la fracción <2 mm. Las determinaciones se realizaron por triplicado en todos los materiales.

## 2.2 MÉTODOS

### 2.2.1 Caracterización de los materiales

El C y N se determinó mediante un analizador elemental automático Tru Spec CHNS (LECO Corporation, St. Joseph, MI, USA) (Chatterjee *et al.*, 2009). Se usó un pH-metro (modelo 2001, Crison, Hospitalet de Llobregat, Barcelona, España) para medir el pH en agua (relación suelo:disolución 1:2.5) (MacLean, 1982). Se utilizó una disolución de NH<sub>4</sub>Cl 1 M g para desplazar los cationes intercambiables, determinando Ca, Mg y Al mediante espectroscopia de absorción atómica, y Na y K mediante espectroscopia de emisión (AAAnalyst 200, Perkin Elmer, Boston, MA, USA) (Summer y Miller, 1996); la capacidad de intercambio catiónico efectiva (CICE) se calculó como la suma de todos estos cationes (Kamprath, 1970). El P disponible se

determinó por el método de Olsen y Sommers (1982). El P total se determinó mediante espectroscopía UV-visible (UV-1201, Shimadzu, Kioto, Japón) después de digestión en microondas con ácido nítrico (65%) (Tan, 1996). Las concentraciones totales de Na, K, Ca, Mg, Al, Fe, Mn, así como As, Cd, Cr, Cu, Ni y Zn, se determinaron mediante espectrometría de masas ICP (820-NS, Varian, Palo Alto, CA, USA), después de digestión en microondas con ácido nítrico (65%) (Nóbrega *et al.*, 2012). Al y Fe no cristalinos (Alo, Feo) se estimaron mediante una extracción con oxalato amónico y posterior determinación mediante espectrofotometría de absorción atómica (Álvarez *et al.*, 2013). Todos los ensayos se realizaron por triplicado. La Tabla 1 muestra los resultados correspondientes a la caracterización química de todos los materiales utilizados en este estudio.

### 2.2.2 Adsorción competitiva de As (V) y P

Se realizaron ensayos tipo batch. Se añadieron a muestras de cada material (por triplicado) la misma concentración de P (3 mmol L<sup>-1</sup>) y, al mismo tiempo también se adicionaron diferentes concentraciones de As(V) (0; 0.5; 1.5; 3 y 6 mmol L<sup>-1</sup>). En paralelo, utilizando otras muestras de los materiales (por triplicado), se agregó en cada una las mismas concentraciones de As(V) (3 mmol L<sup>-1</sup>) y de forma simultánea también se añadieron diferentes concentraciones de P (0; 0.5; 1.5; 3 y 6 mmol L<sup>-1</sup>).

En todos los casos, a 3 g de cada muestra sólida (<2mm de fracción) se añadieron 30 mL de una disolución de NaNO<sub>3</sub> 0.01 M que contenía las concentraciones de As(V) y P indicadas anteriormente. Las suspensiones resultantes se agitaron durante 24 h, se centrifugaron a 4000 rpm (6167 x g) durante 15 minutos y finalmente se filtraron utilizando papel lavado con ácido. En las disoluciones en equilibrio, se determinó el P por medio de espectroscopia UV-visible (UV-1201, Shimadzu) (Tan, 1996), y se cuantificó el As por medio de ICP-Masas (820-NS, Varian). El As y P adsorbidos se calcularon como la diferencia entre el añadido y el que permanece en la disolución de equilibrio. El As y P se determinaron por triplicado en todas las muestras.

$$(As \text{ o } P \text{ adsorbido} = As \text{ o } P \text{ añadido} - As \text{ o } P \text{ en la disolución de equilibrio})$$

Tabla 1. Características generales del material piritico, suelos y otros residuos

Parámetros	Suelo forestal	Suelo de viñedo	Material Piritico	Material granítico	Concha gruesa	Concha fina	Ceniza de concha	Serrín de pino	Finos de pizarra
C (%)	4.22	2.94	0.26	0.11	12.67	11.43	13.21	46.13	0.2
N (%)	0.33	0.23	0.04	0.04	0.36	0.21	1.13	0.03	0.02
pH <sub>agua</sub>	5.65	4.48	2.97	5.72	9.11	9.39	12.54	4.91	8.61
Ca <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	4.37	1.78	0.36	0.18	12.64	24.75	39.27	5.39	4.31
Mg <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	0.66	0.24	0.29	0.13	0.58	0.72	7.47	1.37	0.31
Na <sup>+</sup> (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	0.33	0.14	0.14	0.27	5.24	4.37	19.92	0.66	0.63
K <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	0.60	0.83	0.24	0.31	0.31	0.38	2.61	1.55	0.31
Al <sup>3+</sup> (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	1.92	2.28	2.86	1.63	0.04	0.03	0	0.05	0.01
Cl <sub>ce</sub> (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	7.88	5.27	3.89	2.53	18.82	30.25	69.28	9.02	5.57
P <sub>obten</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )	28.80	147.64	8.80	2.56	23.21	54.17	534.6	11.47	0.93
P (mg kg <sup>-1</sup> )	423.9	679.3	606.3	88.62	186.5	101.5	1617	88.04	661.3
Ca (mg kg <sup>-1</sup> )	708.5	607.1	603	<0.01	298085	280168	247859	8088	2810
Mg (mg kg <sup>-1</sup> )	830.5	5003	8384	355	1020	980.6	5286	164.4	11797
Na (mg kg <sup>-1</sup> )	515.1	297.6	412	102	5508	5173	8074	98.35	53.72
K (mg kg <sup>-1</sup> )	1544	5441	3186	1434	80.57	202.1	896	540.7	991.3
As (mg kg <sup>-1</sup> )	4.18	3.41	7	3	0.48	1.12	1.71	0.39	3.1
Cd (mg kg <sup>-1</sup> )	0.43	0.14	0.08	<0.001	0.02	0.07	63.09	50.82	95.18
Cr (mg kg <sup>-1</sup> )	18.35	41.44	99	3	1.32	4.51	4596	234.2	54,010
Cu (mg kg <sup>-1</sup> )	15.72	521.1	773	7	3.20	6.72	31.75	14.87	30.95
Ni (mg kg <sup>-1</sup> )	10.69	21.73	5	1	5.64	8.16	3421	260.6	24737
Zn (mg kg <sup>-1</sup> )	36.74	49.57	58	18	7.71	7.66	18.75	0	36.89
Mn (mg kg <sup>-1</sup> )	92.99	305.4	296	24	5.70	33.75	18.67	5.19	28.46
Al (mg kg <sup>-1</sup> )	22676	25664	9624	5981	93.89	433.2	3421	260.7	24737
Fe (mg kg <sup>-1</sup> )	9486	21284	135157	3505	170.37	1855	4596	234.2	54010
Al <sub>o</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )	4275	2003	563	1425	85.00	178.3	1733	112.5	730.6
Fe <sub>o</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )	2333	1239	41860	224	42.67	171.0	1659	15.62	1256

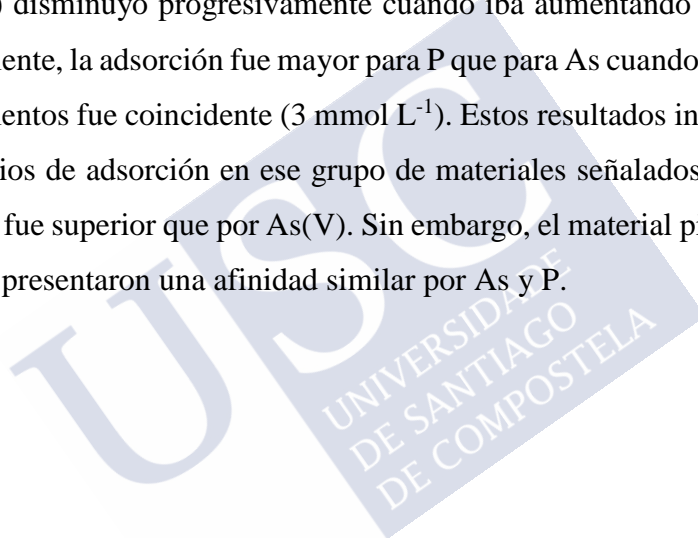
Al<sub>o</sub> y Fe<sub>o</sub>: extraídos con oxalato de amonio

### 3 RESULTADOS

#### 3.1 AS ADSORBIDO CUANDO SE AÑADIÓ UNA CONCENTRACIÓN CONSTANTE DE P Y CONCENTRACIONES CRECIENTES DE AS, Y P ADSORBIDO CUANDO SE AÑADIÓ UNA CONCENTRACIÓN CONSTANTE DE AS Y CONCENTRACIONES CRECIENTES DE P

La Figura 1 muestra el As adsorbido (o el P adsorbido) cuando se añaden a suelos y residuos una concentración constante de P (o As) ( $3 \text{ mmol L}^{-1}$ ) y se van incrementando las concentraciones de As (o P) (de 0 a  $6 \text{ mmol L}^{-1}$ ). Los resultados indican que la adsorción de P fue superior a la de As(V) en un grupo de materiales: ambos suelos (forestal y viñedo), material granítico, concha de mejillón (fina y gruesa), serrín de pino y residuos de pizarra.

La adsorción de As(V) disminuyó progresivamente cuando iba aumentando la concentración de P añadida y, nuevamente, la adsorción fue mayor para P que para As cuando la concentración añadida de ambos elementos fue coincidente ( $3 \text{ mmol L}^{-1}$ ). Estos resultados indican que As y P compitieron por los sitios de adsorción en ese grupo de materiales señalados anteriormene, y que la afinidad por el P fue superior que por As(V). Sin embargo, el material pirítico y la ceniza de concha de mejillón, presentaron una afinidad similar por As y P.



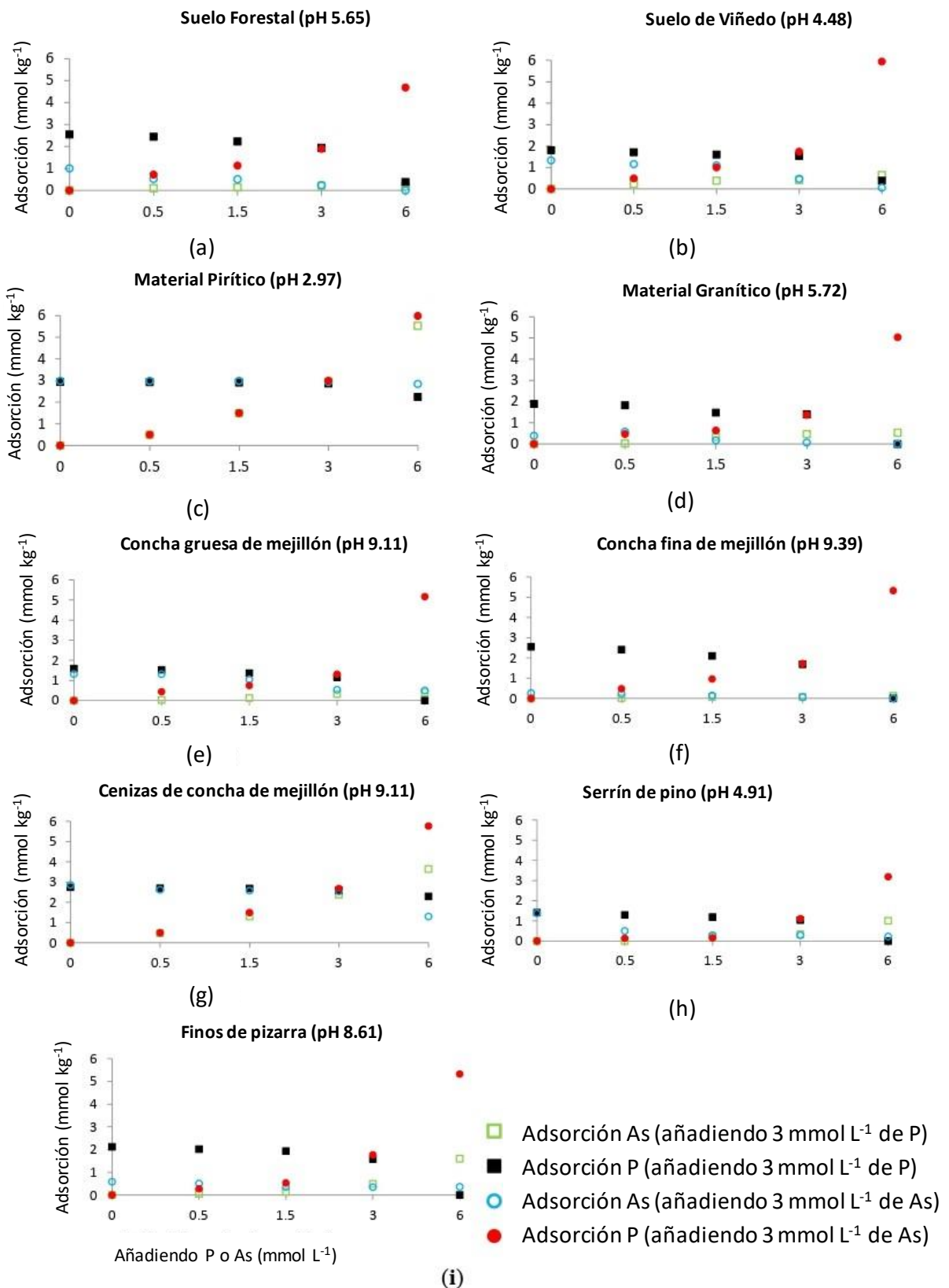


Figura 1. As adsorbido (cuadrados verdes vacíos) y P adsorbido (cuadrados negros rellenos) cuando se añadieron 3 mmol L<sup>-1</sup> de P y el As añadido se incrementa de 0 a 6 mmol L<sup>-1</sup>. As adsorbido (círculos azules vacíos) y P adsorbido (círculos rojos rellenos) cuando se añadieron 3 mmol L<sup>-1</sup> As y el P añadido se incrementa de 0 a 6 mmol L<sup>-1</sup>

### 3.2 AS Y P ADSORBIDOS EN PRESENCIA O AUSENCIA UNO DEL OTRO

La Figura 2 muestra, para suelos y residuos, el porcentaje de As(V) adsorbido cuando se añaden 3 mmol L<sup>-1</sup> de As (V) en ausencia de P y en presencia de 6 mmol L<sup>-1</sup> de P.

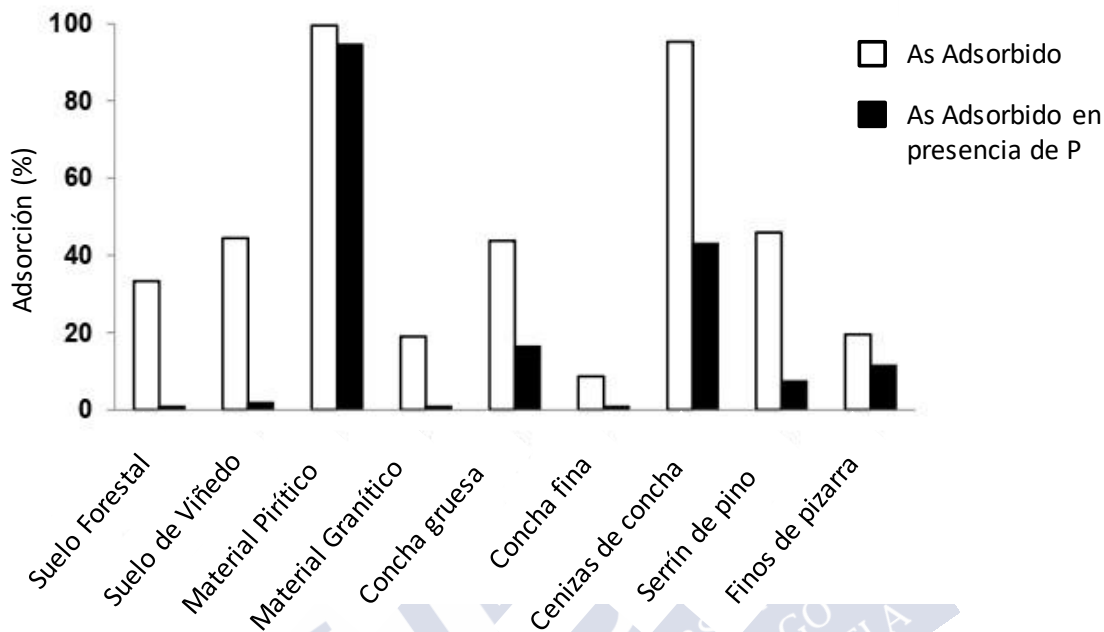


Figura 2. As adsorbido (%) cuando la concentración añadida de As(V) fue de 3 mmol L<sup>-1</sup>, en ausencia de P y en presencia de 6 mmol L<sup>-1</sup> de P

Cuando se añadieron 6 mmol L<sup>-1</sup> de P, el primer grupo de materiales mencionado anteriormente (los dos suelos, material granítico, los dos tipos de concha de mejillón, serrín y residuos de pizarra) y las cenizas de concha de mejillón sufrieron una marcada disminución en la adsorción de As, hasta valores cercanos a cero, evidenciando la importancia de la competencia entre ambos elementos. Sin embargo, la adición de P no causó un efecto relevante en la adsorción de As en el material pirítico. En cualquier caso, la adsorción de As(V) fue claramente mayor en este material y en la ceniza de concha de mejillón, en comparación al primer grupo de materiales.

La Figura 3 muestra el porcentaje de P adsorbido en los distintos materiales cuando se añade una concentración de 3 mmol L<sup>-1</sup> de este elemento, en ausencia de As(V) y en presencia de 6 mmol L<sup>-1</sup> de As(V). Cuando se agregaron 6 mmol L<sup>-1</sup>, la adsorción de P disminuyó un 80% en el caso de la concha de mejillón fina, y a más del 50% en la concha de mejillón gruesa, ambos

suelos, material granítico y residuos de pizarra, mientras que la disminución fue <20% en el material pirítico y la ceniza de concha de mejillón.

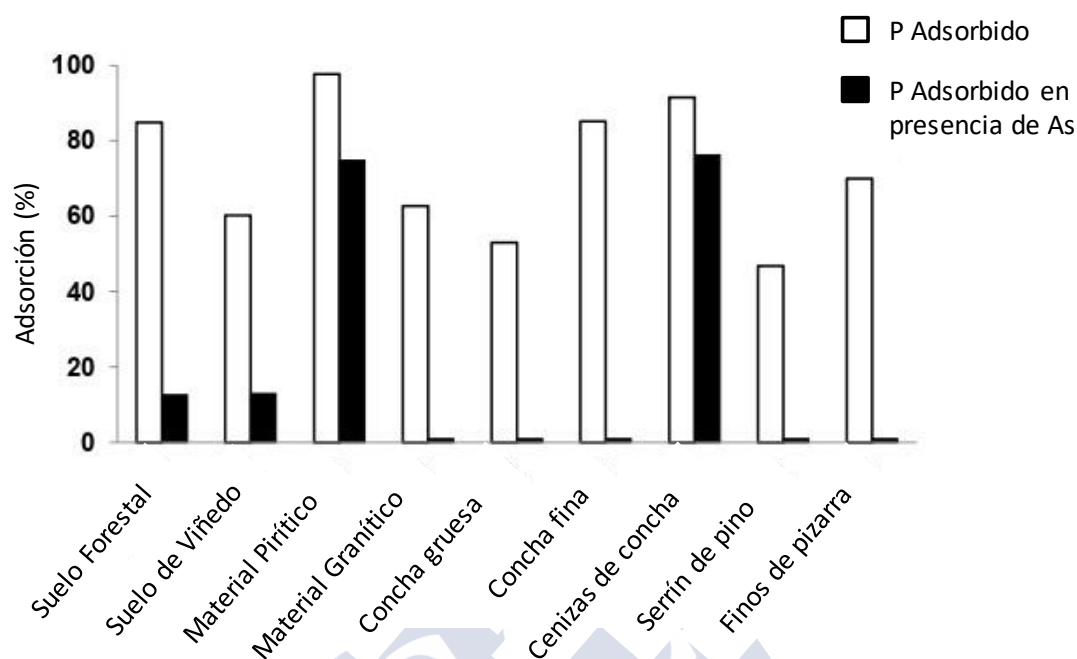


Figura 3. P adsorbido (%) cuando la concentración añadida de P fue de 3 mmol L<sup>-1</sup>, en ausencia de As y en presencia de 6 mmol L<sup>-1</sup> de As

## 4 DISCUSIÓN

### 4.1 COMPETENCIA ENTRE AS Y P

Estudios anteriores encontraron interacciones competitivas entre arseniato y fosfato por los sitios de adsorción (Murali y Aylmore, 1883; Sørensen *et al.*, 2012), lo que justificaron por el hecho de que ambos aniones tienen características químicas similares y afinidad por los protones (valores de pK<sub>a</sub> 7.0 y 7.2 para arseniato y fosfato, respectivamente) (Langmuir *et al.*, 2006). Concretamente, ambos aniones tienen una alta afinidad por los óxidos de Fe y Al (Zhao y Standford, 2001; Gao y Mucci, 2003; Dixit y Hering, (2003), Stachowicz *et al.*, 2008) y por los minerales de arcilla (Manning *et al.*, 1996).

En lo que respecta a los ensayos competitivos, Violante y Pigna (2002) encontraron una menor adsorción de AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> que de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> en suelos ricos en materia orgánica, caolinita, halloysita y minerales de Al no cristalinos, coincidiendo con los resultados obtenidos en el presente estudio en los dos suelos y el material granítico. Por su parte, Smith *et al.* (2002) señalaron que la presencia de concentraciones de P de 0.16 mmol L<sup>-1</sup> disminuía la adsorción de As(V) en suelos

que contenían bajas cantidades de óxidos de Fe, lo que indica una competencia por los sitios de adsorción; sin embargo, la presencia de una cantidad similar de P apenas tuvo efecto sobre el As(V) adsorbido en suelos con alto contenido de Fe, aunque la adsorción de As(V) disminuyó sustancialmente cuando la concentración de P se incrementó a  $3.2 \text{ mmol L}^{-1}$  en los suelos seleccionados.

Sø *et al.* (2012) demostraron en estudios con calcita, que la adsorción de arseniato disminuyó claramente en presencia de fosfato, mientras que la adsorción de fosfato solo disminuyó ligeramente por la presencia de arseniato, lo que coincide con los resultados obtenidos en el presente estudio en la concha de mejillón (rica en carbonato cálcico). Este comportamiento puede deberse a una mayor especificidad de la superficie de la calcita por  $\text{PO}_4^{3-}$  que por  $\text{AsO}_4^{3-}$  (Meinrath, 1996; Khare *et al.*, 2007 y Alexandratos *et al.*, 2007).

Es especialmente relevante el hecho de que el material pirítico (rico en óxidos de Fe) y la ceniza de concha de mejillón mostraran un alto poder de adsorción para ambos aniones, siendo escasa la competencia entre ellos por los sitios de adsorción. Hongshao y Stanforth (2001) obtuvieron resultados similares en goethita, y concluyeron que era debido a que ambos aniones tenían una energía de enlace similar en este material. Por lo tanto, el hecho de que el material pirítico y las cenizas de concha tengan una alta afinidad por As(V) y P es de gran importancia, ya que estos materiales podrían ser útiles para retener simultáneamente ambos contaminantes.

Respecto a la retención de P, autores como Buckingham *et al.* (2010), Hinsinger (2001) y Carreira *et al.* (2006) consideran que el carbonato de calcio y los óxidos de Fe y Al desempeñan un papel importante en la adsorción de P, y cabe destacar que están presentes en diversos materiales utilizados en el presente trabajo. La adsorción de P en el material pirítico puede ser debido a su alto contenido de oxi-hidróxidos de Fe ( $\text{Fe}_\circ$ ) (Tabla 1), teniendo en cuenta que estos oxihidróxidos de Fe tienen superficies cargadas positivamente a valores de pH ácido, por lo que se unen electrostáticamente a los aniones fosfato; otro mecanismo de retención que puede tener lugar es la precipitación, cuando el fosfato interactúa con el Al en ambientes ácidos. Respecto a la adsorción de P por las cenizas de concha de mejillón, su pH alcalino (9.4) hace que la especie de P dominante sea  $\text{HPO}_4^{2-}$  (Brady y Weil, 2002); estas cenizas contienen óxidos y carbonatos de Ca, Fe, Na y K (Seco-Reigosa *et al.*, 2013), lo que facilita la precipitación del carbonato de calcio, que puede transformarse en hidroxapatita más estable (Wang *et al.*, 2012). Otro mecanismo de retención de P sobre las cenizas de concha de mejillón puede ser su adsorción en la superficie del carbonato de calcio (Liu y Zhang, 2008); finalmente, la ceniza de

concha tiene un alto contenido de minerales no cristalinos de Fe y Al (Tabla 1), cargados negativamente a valores de pH alcalinos, lo que podría facilitar la adsorción de fosfato mediante puentes catiónicos, como se señaló para los aniones de As (Seco-Reigosa *et al.*, 2013).

En el caso del As(V), la alta retención que tuvo lugar en el material pirítico puede estar relacionada con el predominio de  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  como especie de As(V) predominante en ambientes ácidos (Liu y Zhang, 2008); esta especie se puede adsorber en minerales no cristalinos cargados positivamente a ese pH. La ceniza de concha de mejillón también mostró un alto potencial de retención de As, aunque su pH es alcalino (9.4), situación en la que la especie As(V) dominante es  $\text{HAsO}_4^{2-}$  (Liu y Zhang, 2008). Pero este tipo de ceniza deriva de la calcinación de la concha de mejillón, proceso que causa transformaciones parciales de carbonatos a óxidos, que se han asociado con la adsorción de As (Mahuli *et al.*, 1997). Además, las cenizas de concha de mejillón también contienen concentraciones notables de minerales no cristalinos de Fe y Al (Tabla 1), cargados negativamente a valores de pH alcalinos, por lo que la unión de  $\text{HAsO}_4^{2-}$  se realizará a través de puentes catiónicos.

Hay que tener en cuenta que los experimentos aquí presentados se realizaron a valores de pH fijos para cada suelo o material adsorbente individual. Teniendo en cuenta que el número de sitios de adsorción disponibles dependen del pH, está claro que, aunque en este estudio no se abordó el papel del pH, experimentos realizados anteriormente por nuestro equipo de investigación han demostrado el efecto significativo del pH en la adsorción de As (V), Cr (VI) y Hg (II) por los materiales del presente estudio (Seco-Reigosa *et al.*, 2013; Osorio-López *et al.*, 2014; Seco-Reigosa *et al.*, 2014; Otero *et al.*, 2015 y Seco-Reigosa *et al.*, 2015).

#### 4.2 IMPLICACIONES DEL ESTUDIO

Los resultados en la adsorción competitiva de As(V) y P en el material pirítico y otros materiales adsorbentes indicaron que la mayoría se pueden usar para la adsorción de estos elementos. Es especialmente relevante la alta afinidad por As y P que presentaron el material pirítico y las cenizas de concha de mejillón estudiadas, por lo que pueden retener simultáneamente altas concentraciones de ambos contaminantes.

## 5 CONCLUSIONES

1-Se utilizaron experimentos de tipo batch para investigar la adsorción competitiva de As(V) y P en un material pirítico, dos suelos y otros materiales residuales. En ambos suelos, el material granítico, los residuos de pizarra, la concha de mejillón (fina y gruesa) y el serrín de pino, se observó una marcada competencia As/P y una mayor afinidad por el P.

2-El material pirítico y las cenizas de concha de mejillón mostraron una afinidad similar por As(V) y P, presentando una alta capacidad de retención de ambos elementos simultáneamente y una ausencia de competencia entre ellos.

3-Estos resultados podrían usarse en el diseño de sistemas de tratamiento destinados a lograr la eliminación de As(V) y P en medios contaminados donde estén presentes ambos contaminantes, y son especialmente relevantes y útiles en el caso del material pirítico y la ceniza de concha de mejillón.

## 6 REFERENCIAS

- Alexandratos, V.G.; Elzinga, E.J.; Reeder, R.J. Arsenate uptake by calcite: macroscopic and spectroscopic characterization of adsorption and incorporation mechanisms. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2007, 71, 4172-4187.
- Álvarez, E.; Fernández-Sanjurjo, M.J.; Núñez, A.; Seco, N.; Corti, G. Aluminium fractionation and speciation in bulk and rhizosphere of a grass soil amended with mussel shells or lime. *Geoderma* 2013, 173, 322-329.
- Bowell, R.J. Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. *Appl. Geochem.* 1994, 9, 279-286.
- Brady, N.C.; Weil, R.R. *The Nature and Properties of Soils*; Prentice Hall: New Jersey, NJ, USA, 2002.
- Buckingham, S.E.; Neff, J.; Maybach, B.T.; Reynolds, R.L. Chemical and textural controls on phosphorus mobility in drylands of southeastern Utah. *Biogeochemistry* 2010, 100, 105–120.
- Carreira, J.A.; Viiñegla, B.; Lajtha, K. Secondary CaCO<sub>3</sub> and precipitation of P–Ca compounds control the retention of soil P in arid ecosystems. *J. Arid Environ.* 2006, 64, 460-473.
- Castaldi, P.; Mele, E.; Silveti, M.; Garau, G.; Deiana, S. Water treatment residues as accumulators of oxoanions in soil. Sorption, of arsenate and phosphate anions from an aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 2014, 264, 144-152.

- Chatterjee, A.; Lal, R.; Wielopolski, L.; Martin, M.Z.; Ebinger, M.H. Evaluation of different soil carbón determination methods. *Cr. Rev. Plant Sci.* 2009, 28, 164-178.
- Clothier, B.E.; Green, S.R.; Vogeler, I.; Greven, M.M.; Agnew, R.; van den Dijssel, C.W.; Neal, S.; Robinson, B.H.; Davidson, P. CCA transport in soil from treated-timber posts, pattern dynamics from the local to regional scale. *Hydrol. Earth Syst. Sci. Discuss.* 2006, 3, 2037-2061.
- Deng, H.; Yu, X. Adsorption of fluoride, arsenate and phosphate in aqueous solution by cerium impregnated fibrous protein. *Chem. Eng. J.* 2012, 184, 205-212.
- Devau, N.; Le Cadre, E.; Hinsinger, P.; Gerard, F. A mechanistic model for understanding root-induced chemical changes controlling phosphorus availability. *Ann. Bot.* 2010, 105, 1183-1197.
- Dixit, S.; Hering, J.G. Comparision of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility. *Environ. Sci. Technol.* 2003, 37, 4182-4189.
- Gao, Y.; Mucci, A. Individual and competitive adsorption of phosphate and arsenate on goethite in artificial seawater. *Chem. Geol.* 2003, 199, 91-109.
- Garnier, J.; Cugier, P.; Billen, G.; Guillaud, J.F.; Ménesguen, A. Modelling the eutrophication of the Seine Bight (France) under historical, present and future riverine nutrient loading. *J. Hydrol.* 2005, 304, 381-396.
- Gur, A.; Gil, Y.; Bravd, B. The efficacy of several herbicides in the vineyard and their toxicity to grapevines. *Weed Res.* 1979, 19, 109-116.
- Hinsinger, P. Bioavailability of soil inorganic P in the rhizosphere as affected by root-induced chemical changes: A review. *Plant Soil* 2001, 237, 173-195.
- Jalali, M.; Ranjbar, F. Aging effects on phosphorus transformation rate and fractionation in some calcareous soils. *Geoderma* 2009, 155, 101-106.
- Kamprath, E.J. Exchangeable aluminium as a criterion for liming leached mineral soils. *Soil Sci. Soc. Am. P.* 1970, 34, 252-54.
- Khare, N.; Martin, J.D.; Hesterberg, D. Phosphate bonding configuration on ferrihydrite based on molecular orbital calculations and XANES fingerprint. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2007, 71, 4405-4415.
- Langmuir, D.; Mahoney, J.; Rowson, J. Solubility products of amorphous ferris arsenate and crystalline scorodite ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) and their application to arsenic behavior in buried mine tailings. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2006, 70, 2942-2956.

- Liu, G.; Zhang, H. The adsorption of arsenic on magnetic iron-manganese oxide in aqueous medium. In Proceedings of the International Multi-Conference of Engineers and Computer Scientists, Vol II, Hong Kong, 9–21 March 2008; pp. 19-21.
- Maguire, R.O.; Foy, R.H.; Baily, J.S.; Sims, J.T. Estimation of the phosphorus sorption capacity of acidic soils in Ireland. *Eur. J. Soil Sci.* 2001, 52, 479-487.
- Mahuli, S.; Agnihotri, R.; Chauk, S.; Ghosh-Dastidar, A.; Fan, L.S. Mechanism of arsenic sorption by hydrated lime. *Environ. Sci. Technol.* 1997, 31, 3226-3231.
- Manning, B.A.; Goldberg, S. Modeling arsenate competitive adsorption on kaolinite, montmorillonite and illite. *Clays Clay Miner.* 1996, 44, 609-623.
- McLean, E.O. Soil pH and lime requirement. In *Methods of Soil Analysis, Part 2, Chemical and Microbiological Properties*; ASA: Madison, USA, 1982; pp. 199-223.
- Meinrath, G. Coordination of uranyl(VI) carbonate species in aqueous solutions. *J. Radioanal. Nuclear Chem.* 1996, 211, 349-362.
- Murali, V.; Aylmore, L.A.G. Competitive adsorption during solute transport in soils: 3. A review of experimental evidence of competitive adsorption and an evaluation of simple competition models. *Soil Sci.* 1983, 136, 279-290.
- Neupane, G.; Donahoe, R.J.; Arai, Y. Kinetics of competitive adsorption/desorption of arsenate and phosphate at the ferrihydrite-water interface. *Chem. Geol.* 2014, 368, 31-38.
- Nóbrega, J.A.; Pirola, C.; Fialho, L.L.; Rota, G.; de Campos, C.E.K.M.A.J.; Pollo, F. Microwave-assisted digestion of organic samples: How simple can it become? *Talanta* 2012, 98, 272-276.
- Olsen, S.R.; Sommers, L.E. Phosphorus. In *Methods of Soil Analysis, Part 2, Chemical and Microbiological Properties*; ASA: Madison, USA, 1982; pp. 403-430.
- Otero, M.; Cutillas-Barreiro, L.; Nóvoa-Muñoz, J.C.; Arias-Estévez, M.; Fernández-Sanjurjo, M.J.; Álvarez-Rodríguez, E.; Núñez-Delgado, A. Cr(VI) sorption/desorption on untreated and mussel-shell-treated soil materials: fractionation and effects of pH and chromium concentration. *Solid Earth* 2015, 6, 373-382.
- Osorio-López, C.; Seco-Reigosa, N.; Garrido-Rodríguez, B.; Cutillas-Barreiro, L.; Arias-Estévez, M.; Fernández-Sanjurjo, M.J.; Álvarez-Rodríguez, E.; Núñez-Delgado, A. As(V) adsorption on forest and vineyard soils and pyritic material with or without mussel shell: Kinetics and fractionation. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2014, 45, 1007-1014.

- Parschova, H.; Asresahegnova, Z.; Jelinek, L.; Pohorela, A.; Slapakova, P.; Sousa, H.; Mistova, E. The effect of accompanying anions on arsenate sorption onto selective sorbents. *Separ. Sci. Technol.* 2015, 50, 81-90.
- Qi, J.; Zhang, G.; Li, H. Efficient removal of arsenic from water using a granular adsorbent: Fe–Mn binary oxide impregnated chitosan bead. *Bioresource Technol.* 2015, 193, 243-249.
- Rahnemaie, R.; Hiemstra, T.; van Riemsdijk, W.H. Geometry, charge distribution, and surface speciation of phosphate on goethite. *Langmuir* 2007, 23, 3680-3689.
- Seco-Reigosa, N.; Bermúdez-Couso, A.; Garrido-Rodríguez, B.; Arias-Estévez, M.; Fernández-Sanjurjo, M.J.; Álvarez-Rodríguez, E.; Núñez-Delgado, A. As(V) retention on soils and forest by-products and other waste materials. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2013, 20, 6574-6583.
- Seco-Reigosa, N.; Cutillas-Barreiro, L.; Nóvoa-Muñoz, J.C.; Arias-Estévez, M.; Fernández-Sanjurjo, M.J.; Álvarez-Rodríguez, E.; Núñez-Delgado, A. Mixtures including wastes from the mussel shell processing industry: retention of arsenic, chromium and mercury. *J. Clean. Prod.* 2014, 84, 680-690.
- Seco-Reigosa, N.; Cutillas-Barreiro, L.; Nóvoa-Muñoz, J.C.; Arias-Estévez, M.; Álvarez-Rodríguez, E.; Fernández-Sanjurjo, M.J.; Núñez-Delgado, A. Adsorption, desorption and fractionation of As(V) on untreated and mussel shell-treated granitic material. *Solid Earth* 2015, 6, 337-346.
- Smith, E.; Naidu, R.; Alston, A.M. Arsenic in the soil environment: A review. *Adv. Agron.* 1998, 64, 149-195.
- Smith, E.; Naidu, R.; Alston, A.M. Chemistry of inorganic arsenic in soils: II. Effect of phosphorus, sodium, and calcium on arsenic sorption. *J. Environ. Qual.* 2002, 31, 557-563.
- Sø, H.U.; Postma, D.; Jakobsen, R.; Larsen, F. Competitive adsorption of arsenate and phosphate onto calcite; experimental results and modeling with CCM and CD-MUSIC. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2012, 93, 1-13.
- Stachowicz, M.; Hiemstra, T.; van Riemsdijk, W.H. Multi-competitive interaction of As(III) and As(V) oxyanions with  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , and  $\text{CO}_3^{2-}$  ions on goethite. *J. Colloid. Interface Sci.* 2008, 320, 400-414.

- Sumner, M.E.; Miller, W.P. Cation exchange capacity and exchange coefficients. In *Methods of Soil Analysis, Part 3, Chemical Methods*; ASA: Madison, USA, 1996; pp. 437-474.
- Tan, K.H. *Soil Sampling, Preparation and Analysis*; Marcel-Decker: New York, NY, USA, 1996.
- Thomas, M.L.; Lal, R.; Logan, T.; Fausey, N.R. Land use and management effects on nonpoint loading from Miamian soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1992, 56, 1871-1875.
- Violante, A.; Pigna, M. Competitive sorption of arsenate and phosphate on different clay minerals and soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2002, 66, 1788-1796.
- Violante, A.; Pucci, M.; Cozzolino, V.; Zhu, J.; Pigna, M. Sorption/desorption of arsenate on/from Mg–Al layered double hydroxides: Influence of phosphate. *J. Colloid. Interface Sci.* 2009, 333, 63-70.
- Wang, L.; Ruiz-Agudo, E.; Putnis, C.V.; Menneken, M.; Putnis, A. Kinetics of calcium phosphate nucleation and growth on calcite: Implications for predicting the fate of dissolved phosphate species in alkaline soils. *Environ. Sci. Technol.* 2012, 46, 834-842.
- Weng, P.; Vega, F.L.; Van Riemsdijk, W.H. Competitive and synergistic effects in pH dependent phosphate adsorption in soils: LCD modeling. *Environ. Sci. Technol.* 2011, 45, 8420-8428.
- Zhang, H.; Selim, H.M. Kinetics of arsenate adsorption-desorption in soils. *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, 6101-6108.
- Zhang, H.; Selim, H.M. Competitive sorption-desorption kinetics of arsenate and phosphate in soil. *Soil Sci.* 2008, 173, 3-12.
- Zhao, H.; Standford, R. Competitive adsorption of phosphate and arsenate on goethite. *Environ. Sci. Technol.* 2001, 35, 4753-4757.
- Zeng, X.; Wu, P.; Su, S.; Bai, L.; Feng, Q. Phosphate has a differential influence on arsenate adsorption by soils with different properties. *Plant Soil Environ.* 2012, 58, 405-411.

## **4.5 RETENCIÓN DE As(V)/Cr(VI) EN MATERIAL PIRÍTICO Y SUELOS SIN ENMENDAR Y ENMENDADOS CON RESIDUOS: EXPERIMENTOS COMPETITIVOS**


Este apartado ha sido publicado en *Environmental Science and Pollution Research* 24: 1051-1059; 2016. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8015-0>

Environ Sci Pollut Res  
DOI 10.1007/s11356-016-8015-0



SHORT RESEARCH AND DISCUSSION ARTICLE

### **As(V)/Cr(VI) retention on un-amended and waste-amended soil samples: competitive experiments**

Ivana M. Rivas-Pérez<sup>1</sup> · Manuel Conde-Cid<sup>2</sup> · Juan Carlos Nóvoa-Muñoz<sup>2</sup> ·  
Manuel Arias-Estévez<sup>2</sup> · María J. Fernández-Sanjurjo<sup>1</sup> ·  
Esperanza Álvarez-Rodríguez<sup>1</sup> · Avelino Núñez-Delgado<sup>1</sup> 



## RESUMEN

Se estudió la adsorción competitiva As(V)/Cr(VI), mediante experimentos de tipo batch, en un material pirítico, muestras de suelo (forestal y de viñedo), en residuos abundantes en Galicia (concha de mejillón, ceniza de roble, corteza de pino y residuos de cáñamo), así como en mezclas binarias (50% de concha de mejillón y 50% de otro residuo: ceniza de roble, corteza de pino o cáñamo), y en el material pirítico y en ambos suelos enmendados con 48 t ha<sup>-1</sup> de cada uno de los residuos citados anteriormente (concha de mejillón, ceniza de roble, corteza de pino, o residuos de cáñamo). Se añadieron concentraciones iguales de As(V) y Cr(VI) (0 a 6 mmol L<sup>-1</sup>) a los materiales individuales, a las mezclas binarias, y a los suelos y material pirítico enmendados con 48 t ha<sup>-1</sup> de cada residuo.

Las muestras individuales de material pirítico, suelo forestal y ceniza de roble adsorbieron hasta un 50% más de As(V) que de Cr(VI), mientras que la corteza de pino adsorbió un 95% más de Cr(VI) que de As(V). Respecto a las mezclas binarias, la concha de mejillón aumentó la adsorción de As(V) en la corteza de pino y la adsorción de Cr(VI) en los residuos de cáñamo. En cuanto a las enmiendas, en el material pirítico, la enmienda con corteza de pino aumentó la adsorción de Cr(VI); en el suelo forestal, la ceniza de roble y la concha de mejillón aumentaron la adsorción de As(V), mientras que la corteza de pino incrementó la de Cr(VI); en el suelo de viñedo, la concha de mejillón aumentó la adsorción de As(V). Estos resultados son de gran relevancia para la valoración de estos residuos, pudiéndolos utilizar para aumentar el poder de adsorción de As y Cr de suelos y del material pirítico, lo que disminuye el riesgo de entrada de estos contaminantes en la cadena trófica.

## 1 INTRODUCCIÓN

La contaminación por arsénico y cromo preocupa a nivel de salud pública y ambiental. Diferentes autores (Sedumedi *et al.*, 2009; Jordanova *et al.*, 2013) han señalado que las actividades mineras, las industrias químicas (relacionadas por ejemplo con la fabricación de tintes) y actividades antropogénicas como la adición al suelo de determinadas enmiendas orgánicas, fertilizantes fosfatados y pesticidas pueden aumentar los niveles de fondo de estos contaminantes y afectar negativamente a los microorganismos del suelo, las plantas, los animales y a la salud humana. Varios trabajos se han centrado en la toxicidad del Cr(VI) y As(V) y en los límites máximos permisibles para ambos contaminantes (por ejemplo, Jachuła y Hubicki, 2013; Cheng *et al.*, 2016). Estos dos elementos pueden encontrarse simultáneamente

en áreas con determinadas condiciones geoquímicas naturales, así como en ciertas zonas contaminadas. Prueba de ello son, por ejemplo, áreas afectadas por la minería (Yapi *et al.*, 2014) y de forma especial cuando se producen estériles ricos en pirita. Cuando As(V) y Cr(VI) se encuentran de forma natural en estos estériles o cuando se produce un vertido con presencia simultánea de ambos elementos en suelos e, incluso sobre esos residuos mineros, uno podría afectar a la adsorción del otro, dado que ambos contaminantes pueden estar en forma aniónica. Estudios anteriores realizados por nuestro equipo de investigación se han centrado en el uso de residuos y subproductos como bioadsorbentes para la retención y/o eliminación de estos contaminantes. Específicamente, se ha estudiado la adsorción de Cr(VI) en varios materiales adsorbentes (Fernández-Pazos *et al.*, 2013; Otero *et al.*, 2015), y también la adsorción de As(V) en varios suelos y materiales residuales (Fernández-Calviño *et al.*, 2014; Osorio-López *et al.*, 2014; Rivas-Pérez *et al.*, 2015; Seco-Reigosa *et al.* 2013a, b, 2014, 2015). En los casos en que los suelos y otros compartimentos ambientales sufran la contaminación simultánea por As(V) y Cr(VI), es importante conocer el potencial de adsorción de estos elementos que tienen esos suelos (y en su caso materiales estériles de escombreras de mina), así como distintos materiales bioadsorbentes que podrían eliminar uno o ambos contaminantes (Núñez-Delgado *et al.*, 2015). De hecho, en un trabajo anterior (Quintáns-Fondo *et al.*, 2016), estudió la adsorción competitiva de As(V)/Cr(VI) en un suelo forestal, un suelo de viñedo, material pirítico, concha de mejillón, corteza de pino, ceniza de roble y residuos de cáñamo, encontrando que la mayoría tenían más afinidad por As(V) que por Cr(VI), siendo la adsorción de As(V) un 84% superior a la de Cr(VI). Sin embargo, la metodología que se utilizó Quintáns *et al.* (2016), es diferente de la del presente estudio. En una primera fase mantuvieron constante la concentración de cada uno de esos elementos y variaron la concentración añadida del otro y en una segunda fase se utilizaron distintas concentraciones de cada elemento y se añadieron, posteriormente, como desplazante, las mismas concentraciones del otro. Por otro lado, en el estudio anterior tampoco se investigaron los efectos de combinar los materiales individuales o de enmendar las muestras de suelo y material pirítico con cada uno de los materiales residuales.

Los procesos de adsorción/desorción de As(V) fueron comentados en el capítulo anterior. En el caso del Cr(VI), la adsorción asociada a procesos de reducción puede considerarse el mecanismo principal de eliminación de este elemento por los bioadsorbentes (Park *et al.*, 2007), y es mayor a pH ácido (Khezami y Capart 2005). En este sentido, Selvi *et al.* (2001) encontraron

una adsorción máxima de Cr(VI) a pH 3, que estaba relacionada con la reducción de Cr(VI) a Cr(III) que tiene lugar en ese ambiente ácido.

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, los principales objetivos de este trabajo fueron (a) estudiar la adsorción competitiva de As(V) y Cr(VI) en un material pirítico, en suelos (forestal y de viñedo) y en otros materiales residuales (concha de mejillón finamente molida, ceniza de roble, corteza de pino y residuos de cáñamo), añadiendo simultáneamente concentraciones iguales de As(V) y Cr(VI); (b) estudiar la adsorción competitiva As(V) y Cr(VI) en mezclas binarias (50% de concha de mejillón y 50% de ceniza de roble, o corteza de pino, o residuos de cáñamo); y (c) estudiar la adsorción competitiva As(V)/Cr(VI) en el material pirítico, el suelo forestal y el suelo de viñedo, enmendados con 48 toneladas ha<sup>-1</sup> de distintos materiales (concha de mejillón, o ceniza de roble, o corteza de pino o residuos de cáñamo). Las concentraciones. En cada uno de los ensayos se añadieron simultáneamente concentraciones de As(V) y Cr(VI) de 0 a 6 mmol L<sup>-1</sup>. Los resultados podrían reducir el riesgo de entrada de As(V) y Cr(VI) en la cadena trófica cuando se producen episodios de contaminación simultánea por ambos elementos, pues permitirían implementar prácticas de manejo adecuadas para materiales piríticos y suelos, así como diseñar alternativas de reciclaje para los materiales residuales individuales o combinados.

## 2 MATERIAL Y MÉTODOS

En este trabajo se usaron: material pirítico, suelos (forestal y de viñedo) y otros materiales residuales (concha de mejillón finamente molida, corteza de pino, ceniza de roble y residuos de cáñamo). El material pirítico, los suelos y los residuos de distinta naturaleza se caracterizaron en trabajos anteriores (Cutillas-Barreiro *et al.*, 2014; Otero *et al.*, 2015; Rivas-Pérez *et al.*, 2015; Seco-Reigosa *et al.*, 2013a; Quintáns-Fondo *et al.*, 2016). Estos autores realizaron una caracterización exhaustiva de los materiales bioadsorbentes anteriormente señalados y Quintáns-Fondo *et al.* (2016) estudiaron la adsorción competitiva As(V)/Cr(VI) en los mismos, sin embargo, no se habían investigado los efectos de combinar con concha de mejillón cada uno de los materiales residuales o enmendar muestras de material pirítico y suelos con los diferentes materiales residuales. El hecho de elegir la concha de mejillón como material con el que combinar los otros residuos, se debe fundamentalmente a que se trata de un producto muy abundante en la región y que ya se está añadiendo al suelo tanto como encalante como a través de su utilización en la cama de ganado.

Por ello, en este estudio se utilizaron, además, dos tipos de mezclas: i) 3 mezclas binarias que incluyen 50% (p/p) de concha de mejillón y 50% de ceniza de roble, o corteza de pino, o residuos de cáñamo; ii) 12 combinaciones diferentes que utilizan material pirítico, suelo forestal, o suelo de viñedo, cada uno de ellos enmendado con 48 Mg ha<sup>-1</sup> de concha de mejillón, o ceniza de roble, o corteza de pino, o residuos de cáñamo (cada uno por separado). Se obtuvieron un total de 22 muestras (7 materiales individuales, 3 mezclas binarias y 12 combinaciones material pirítico y suelos con cada uno de los residuos), que se agitaron durante 24 h para facilitar la homogeneización.

Los experimentos de adsorción de As(V) y Cr(VI) se realizaron siguiendo el método propuesto por Arnesen y Krogstad (1998). A 3 g de cada muestra se les añadió una disolución de 30 ml de NaNO<sub>3</sub> 0.01M que contenía simultáneamente concentraciones iguales de As(V) y Cr(VI): 0-0, 0.5-0.5, 1.5-1.5, 3-3, y 6-6 mmol L<sup>-1</sup>. Las suspensiones resultantes se agitaron durante 24 h, se centrifugaron a 4000 rpm (6167 × g) durante 15 min y se filtraron utilizando papel lavado con ácido (Whatman, grado 42, tamaño de poro 2.5 μm). En las disoluciones de equilibrio se determinaron As(V) y Cr(VI) mediante ICP-MS (Varian 800-NS, USA), de modo que las cantidades adsorbidas se calcularon como las diferencias entre las concentraciones de As(V) y Cr(VI) añadidas y las determinadas en la disolución de equilibrio. Todos los experimentos se realizaron a temperatura de laboratorio (22 ± 1°C) y todas las determinaciones se realizaron por triplicado.

Para realizar los cálculos estadísticos se utilizó el paquete estadístico SPSS 19.0 (IBM, USA).

### 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 ADSORCIÓN COMPETITIVA DE As(V) Y Cr(VI)

En este experimento se utilizaron: 7 materiales individuales (material pirítico, dos suelos y residuos) y 3 mezclas binarias de residuos (concha de mejillón al 50% combinada con 50% de ceniza de roble, o 50% de corteza de pino, o 50% de residuos de cáñamo, p/p), los cuales tienen diferentes características físico-químicas. En relación con ambos suelos, presentan el mismo contenido de arcilla (aunque difieren en el tipo de arcilla), pero tienen claras diferencias en otros parámetros que afectan a la retención de As(V) y Cr(VI), como son el pH, C, Mn y contenido de Al y Fe no cristalinos.

**Tabla 1 Características generales del material pirítico, suelos y diferentes residuos (medias de 3 repeticiones, con coeficientes de variación <5%)**

	Suelo Forestal	Suelo de viñedo	Material pirítico	Material granítico	Concha fina	Ceniza de concha	Ceniza de roble	Corteza de pino	Residuo de cáñamo
C (%)	4.22	2.94	0.26	0.11	11.43	13.21	11.65	46.95	36.53
N (%)	0.33	0.23	0.04	0.04	0.21	1.13	0.21	0.32	2.81
pH <sub>agua</sub>	5.65	4.48	2.97	5.72	9.39	12.54	11.31	3.99	8.70
pH <sub>pzc</sub>	5.53	4.14	3.46	-	9.94	-	12.52	4.00	9.00
Ca <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	4.37	1.78	0.36	0.18	24.75	39.27	95.03	5.38	31.15
Mg <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	0.66	0.24	0.29	0.13	0.72	4.47	3.26	2.70	3.67
Na <sup>+</sup> (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	0.33	0.14	0.14	0.27	4.37	19.92	12.17	0.46	4.19
K <sup>+</sup> (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	0.60	0.83	0.24	0.31	0.38	2.61	250.7	4.60	21.82
Al <sup>3+</sup> (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	1.92	2.28	2.86	1.63	0.03	0	0.07	1.78	<0.001
ClCe (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	7.88	5.27	3.89	2.53	30.25	69.28	361.2	14.92	60.83
P (mg kg <sup>-1</sup> )	423.9	679.3	606.3	88.62	101.5	1617	663.7	<0.01	1935
Ca (mg kg <sup>-1</sup> )	708.5	607.1	603.0	< 0.01	280168	247.859	136044	2319	13258
Mg (mg kg <sup>-1</sup> )	830.5	5003	8384	355	980.6	5286	26171	473.6	6987
Na (mg kg <sup>-1</sup> )	515.1	297.6	412.0	102	5173	8074	2950	68.92	663.0
K (mg kg <sup>-1</sup> )	1544	5441	3186	1434	202.1	896	99515	737.8	10438
As (mg kg <sup>-1</sup> )	4.18	3.41	7.0	3	1.12	1.71	8.36	<0.001	0.76
Cd (mg kg <sup>-1</sup> )	0.43	0.14	0.08	<0.001	0.07	63.09	19.93	0.13	0.08
Cr (mg kg <sup>-1</sup> )	18.35	41.44	99.0	3	4.51	4596	36.28	1.88	8.66
Cu (mg kg <sup>-1</sup> )	15.72	521.1	773.0	7	6.72	31.75	146.33	<0.001	18.06
Ni (mg kg <sup>-1</sup> )	10.69	21.73	5.0	1	8.16	3421	69.25	1.86	8.03
Zn (mg kg <sup>-1</sup> )	36.74	49.57	58.0	18	7.66	18.75	853.0	6.98	73.86
Mn (mg kg <sup>-1</sup> )	92.99	305.4	296	24	33.75	18.67	10554	30.19	577.1
ALTF (mg kg <sup>-1</sup> )	22676	25664	9624	5981	433.2	3421	14966	561.1	2307
Fe (mg kg <sup>-1</sup> )	9486	21284	135157	3505	1855	4596	12081	169.8	2061
Al <sub>o</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )	4275	2003	563.0	1425	178.3	1733	8323	315.0	273.0
Fe <sub>o</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )	2333	1239	41860	224	171.0	1659	4233	74.02	322.2

La Figura 1 (que presenta los resultados de adsorción de As(V) y Cr(VI) para los 7 materiales individuales), y la Tabla 3 (que presenta los porcentajes de adsorción de As(V) y Cr(VI)) muestran que, cuando se añadieron simultáneamente As(V) y Cr(VI) al suelo forestal (Figura 1a), material pirítico (Figura 1c) y ceniza de roble (Figura 1e), la adsorción de As(V) fue claramente superior que la de Cr(VI), fue solo ligeramente superior en el suelo de viñedo (Figura 1b) y la concha de mejillón (Figura 1d) y apenas se observaron diferencias entre ambos elementos en los residuos de cáñamo (Figura 1g), mientras que en la corteza de pino la adsorción de Cr(VI) fue claramente más alta que la de As(V) (Figura 1f).

**Tabla 2. Valores de pH de las diferentes suspensiones (sin la adición de contaminantes) de materiales individuales (Indiv.), o materiales enmendados o mezclados con otros adsorbentes**

	Valores de pH				
	Indiv.	Con ceniza de roble	Con corteza de pino	Con residuo de cáñamo	Con concha de mejillón
Suelo forestal	4.28	6.61	4.27	4.22	6.66
Suelo de viñedo	4.10	6.47	3.94	4.26	6.25
Material pirítico	3.28	7.21	3.64	3.67	5.86
Concha de mejillón	7.32	12.74	7.14	7.07	-
Ceniza de roble	13.16	-	-	-	-
Corteza de pino	4.33	-	-	-	-
Residuo de cáñamo	7.05	-	-	-	-

Estos resultados concuerdan con los encontrados un estudio anterior por Quintáns-Fondo *et al.*, (2016) utilizando solo los materiales individuales y con los valores de los coeficientes de adsorción para estos adsorbentes publicados anteriormente (Fernández-Pazos *et al.*, 2013; Osorio-López *et al.*, 2014; Seco-Reigosa *et al.*, 2013a). Si se compara el comportamiento de los materiales adsorbentes cuando se añadieron As(V) o Cr(VI) individualmente (Quintáns-Fondo *et al.*, 2016) con el que presentan cuando se incorporaron ambos contaminantes simultáneamente en un sistema binario (Figura 1), se detectaron diferencias claras para los diversos materiales. Específicamente, en el caso de ambos suelos, concha de mejillón fina, ceniza de roble y residuos de cáñamo, la presencia de Cr(VI) potenció la adsorción de As(V) (hasta un 30% en el suelo del viñedo y en la concha de mejillón fina), y del mismo modo, la presencia de As(V) potenció la adsorción de Cr(VI) en esos mismos materiales (hasta un 33% en cenizas de roble), especialmente para las concentraciones más altas de ambos contaminantes. Wu *et al.* (2008) también encontraron un aumento en la adsorción de As(V) en carbón activado cuando se añadieron concentraciones iguales de As y Cr.

Por el contrario, en el caso de la corteza de pino y el material pirítico, se observó que la adsorción de As(V) y Cr(VI) fueron similares en ambos sistemas (individual y binarios), excepto cuando se agregó la concentración más alta ( $6 \text{ mmol L}^{-1}$ ) de ambos contaminantes al material pirítico. En este último caso, la adsorción de Cr(VI) en el sistema binario disminuyó en un 14% en comparación con el sistema individual, lo que sugiere una competencia con el As(V). Esta competencia es aún más evidente teniendo en cuenta que algunos autores (Zouboulis *et al.*, 1995; Lin y Huang, 2008) señalaron que la pirita puede actuar como un eficiente agente reductor de Cr(VI) a Cr(III) a valores de pH fuertemente ácidos y Park *et al.*

(2007) indicaron que la reducción de Cr(VI) está ampliamente aceptada como el principal mecanismo de adsorción de este elemento por los bioadsorbentes.

**Tabla 3. Adsorción de As y Cr (%) en material pirítico, suelos y diferentes residuos cuando se añadieron concentraciones iguales de As (V) y Cr (VI) (0, 0.5, 1.5, 3.0 y 6.0 mmol L<sup>-1</sup>) (medias de 3 réplicas, con coeficientes de variación <5%)**

Adición de As(V) y Cr(VI) (mmol L <sup>-1</sup> )	0	0.5	1.5	3	6
<b>Adsorción de As (%)</b>					
Suelo Forestal	*	80.7	63.7	53.3	46.9
Suelo de Viñedo	*	45.3	35.3	36.6	38.5
Material Pirítico	*	100	99.8	99.2	95.0
Concha de mejillón fina	*	30.8	27.6	31.4	31.2
Corteza de pino	*	*	*	*	*
Ceniza de roble	*	90.8	90.7	88.9	95.0
Residuos de cáñamo	*	*	*	11.8	30.3
<b>Adsorción de Cr (%)</b>					
Suelo Forestal	*	42.0	27.8	28.4	34.1
Suelo de Viñedo	*	31.3	25.2	29.9	36.4
Material Pirítico	*	96.4	86.5	68.7	49.4
Concha de mejillón fina	*	12.6	15.9	26.9	32.0
Corteza de pino	*	94.6	95.7	96.3	94.7
Ceniza de roble	*	42.1	40.2	36.6	60.1
Residuos de cáñamo	*	7.8	10.8	18.6	28.4

\*Por debajo del límite de detección (0.0001 %)

La adsorción, expresada como porcentaje (Tabla 3), fue mayor para As(V) que para Cr(VI) en la mayoría de los materiales, siendo casi un 50% superior en el suelo forestal y la ceniza de roble a bajas concentraciones, y en el material pirítico a altas concentraciones. Las excepciones fueron la corteza de pino, que adsorbió un 95% más de Cr(VI) que de As(V), y el residuo de cáñamo, que adsorbió más Cr(VI) que As(V) a bajas concentraciones.

En un sistema competitivo, Chang *et al.*, (2012) encontraron una adsorción preferente de As(V) sobre el Cr(VI) en arena recubierta con Fe-Mn, y Chowdhury y Yanful (2010) también obtuvieron los mismos resultados usando magnetita-maghemita como adsorbente. Por el contrario, An y Dultz (2008) obtuvieron una mayor adsorción de Cr(VI) que de As(V) en montmorillonita modificada con quitosano en condiciones ácidas (donde los grupos amino están protonados); estos mismos resultados fueron obtenidos por El-Reash *et al.* (2011) usando un quitosano modificado y por Cheng *et al.* (2016) en nanofibras carbonosa; estos últimos autores lo atribuyen a la reacción redox de Cr(VI) con el material carbonoso, reduciéndose a Cr(III), el cual se une a los grupos funcionales del adsorbente que contienen oxígeno, a través de un enlace covalente.

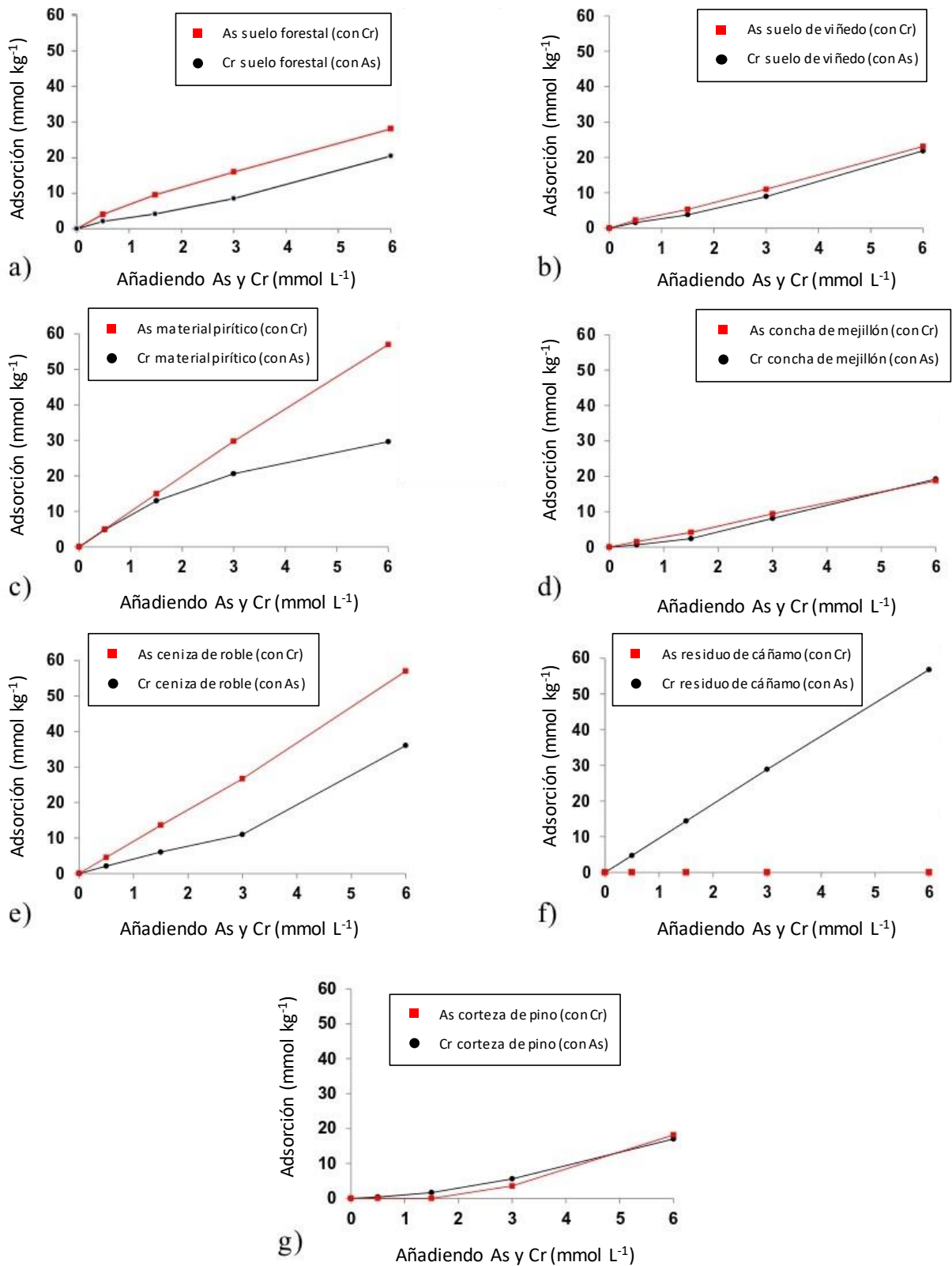


Figura 1 Adsorción de As y Cr (mmol kg<sup>-1</sup>) en material pirítico, suelos y diferentes residuos, cuando ambos contaminantes se añaden simultáneamente en igual concentración. Valores medios de 3 repeticiones con coeficiente de variación <5%

Como señalaron previamente Quintáns-Fondo *et al.*, (2016), la alta adsorción de As(V) que tiene lugar en el material pirítico puede deberse al pH ácido de este material (2.97-3.28, Tablas 1 y 2). A este pH,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  es la especie dominante de As(V) (Liu y Zhang, 2008) (el valor pKa de  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  es 2.20) y, por lo tanto, puede adsorberse electrostáticamente sobre los minerales de Fe y Al, cargados positivamente. En el caso de la ceniza de roble, la adsorción de As(V) también fue alta, siendo  $\text{HAsO}_4^{2-}$  la especie de As(V) dominante al valor de pH alcalino (11.31-13.16) creado por este material (Liu y Zhang, 2008); a este pH, los minerales de carga variable de Fe y Al están cargados negativamente, por lo que la adsorción del As(V) aniónico sobre estos minerales podría realizarse a través de puentes catiónicos.

Respecto al Cr(VI), la mayor adsorción suele producirse a valores de pH muy ácido (1.0-2.5), lo que se atribuye a la protonación de los grupos activos de los adsorbentes, que atraerán a las especies de Cr(VI) cargadas negativamente en ese pH ( $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) (Ucun *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2009). Además, Feng *et al.*, (2014) indicaron que la corteza de pino se caracteriza por altos contenidos de lignina, celulosa y hemicelulosa, con grupos fenólicos muy activos en la adsorción de metales pesados, que pueden protonarse a pH ácido atrayendo el Cr(VI) aniónico (Uysal y Ar, 2012), lo que podría explicar la alta adsorción de Cr que se obtuvo en el presente estudio en este material. También hay que tener en cuenta la reducción de Cr(VI) a Cr(III) que tiene lugar a pH ácido (especialmente a  $\text{pH} < 4$  y principalmente en presencia de materia orgánica) (Selvi *et al.*, 2001; Cheng *et al.*, 2016), considerado por varios autores el principal mecanismo de adsorción de Cr sobre bioadsorbentes (Park *et al.*, 2007) como hemos comentado anteriormente; el Cr(III) en disolución está en forma catiónica ( $\text{Cr}^{3+}$ ) y podría adsorberse sobre cargas negativas presentes en los grupos funcionales de la corteza.

La Figura 2 muestra la adsorción de As(V) y Cr(VI) cuando se añadieron concentraciones iguales de ambos contaminantes a tres mezclas binarias que consisten en 50% de concha de mejillón más 50% de ceniza de roble (Figura 2a), o 50% de corteza de pino (Figura 2b), o 50% de residuos de cáñamo (Figura 2c), o cuando se añadieron concentraciones iguales de ambos contaminantes a cada uno de esos 4 residuos individuales (Figura 2a-c). La mezcla de concha de mejillón/ ceniza de roble mostró una alta adsorción de As, similar a la ceniza de roble individual, aunque la adsorción de Cr disminuyó (en comparación con la ceniza de roble individual) a los niveles de la concha de mejillón sola.

La mezcla de concha de mejillón/corteza de pino no mostró cambios relevantes con respecto a la adsorción de Cr en comparación con la corteza de pino individual, pero mostró un aumento

de la adsorción de As (18% mayor en las concentraciones más altas añadidas). La mezcla de concha de mejillón/residuos de cáñamo presentó una adsorción similar de As a la de los residuos de cáñamo individuales, mientras que la adsorción de Cr aumentó en un 11%.

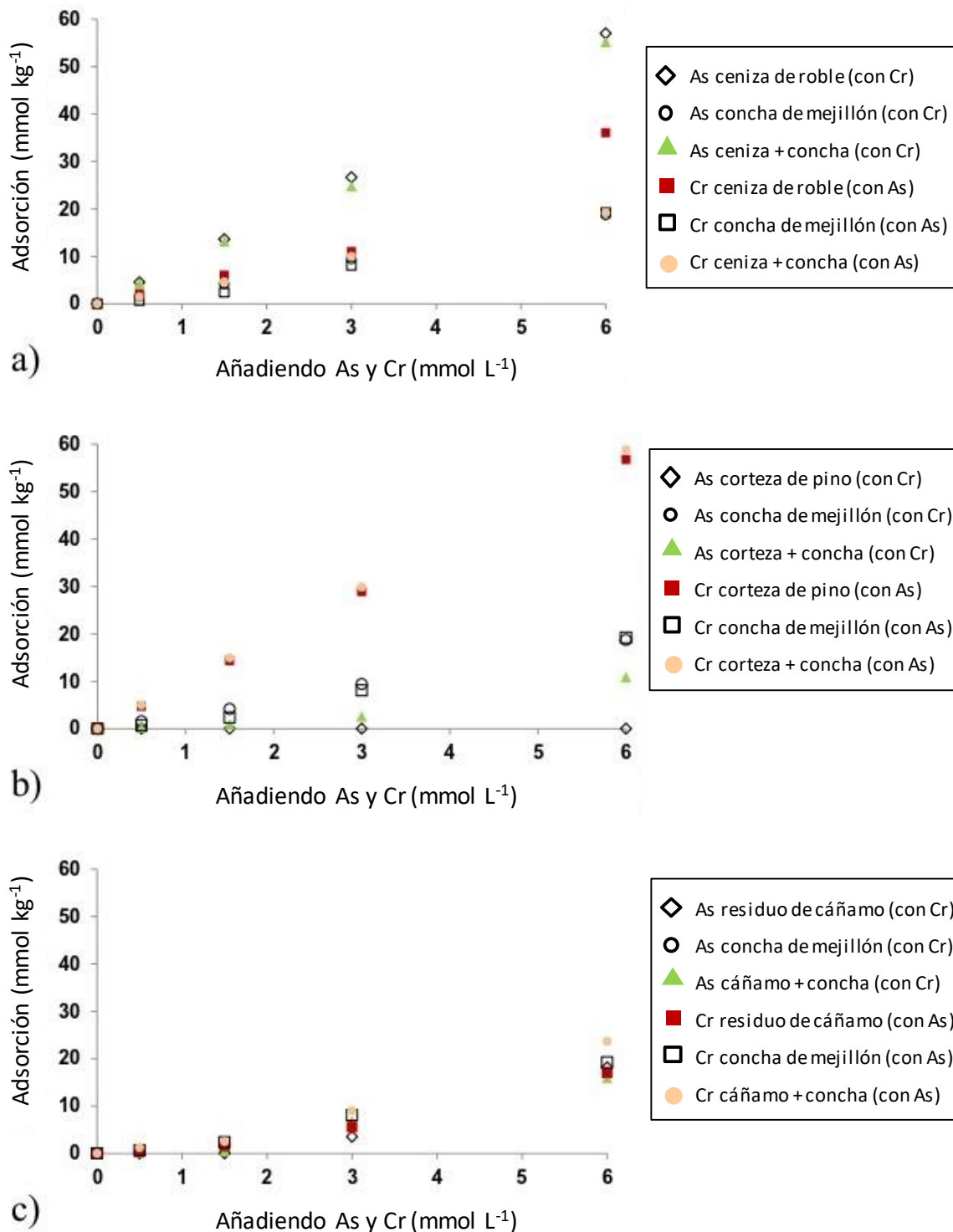


Figura 2. Adsorción de As y Cr (mmol kg<sup>-1</sup>) en materiales individuales y mezclas binarias cuando se añadieron simultáneamente concentraciones iguales de ambos contaminantes (medias de 3 repeticiones con coeficientes <5%)

Como resultado general, la adición de un 50% de concha de mejillón a los otros residuos ensayados puede ser útil para aumentar la adsorción de As en la corteza de pino y la adsorción de Cr en los residuos de cáñamo, especialmente cuando las concentraciones de ambos contaminantes son Aatas ( $6 \text{ mmol L}^{-1}$ ).

### **3.2 ADSORCIÓN DE As Y Cr EN EL MATERIAL PIRÍTICO, SUELO FORESTAL Y SUELO DE VIÑEDO ENMENDADOS CON DISTINTOS RESIDUOS**

En el suelo forestal, todas las enmiendas aumentaron ligeramente la adsorción de As cuando se añadieron las concentraciones más altas de As(V) ( $3$  y  $6 \text{ mmol L}^{-1}$ ) especialmente al agregar ceniza de roble (aumento del 13.7%) y concha de mejillón fina (aumento del 10%) (Tabla 4, Figura 3). La enmienda con corteza de pino aumentó la adsorción de Cr hasta en un 21% para la concentración más baja añadida, mientras que con los residuos de cáñamo no hubo un efecto marcado; sin embargo, la adición de ceniza de roble al suelo forestal disminuyó la adsorción de Cr hasta en un 33.9% y la adición de concha de mejillón hasta en un 21.7%, lo que puede deberse a que ambos materiales tienen un pH alcalino, lo que aumenta claramente el pH del suelo forestal cuando se agrega como enmienda, Tabla 2).

En el suelo del viñedo, la enmienda con ceniza de roble disminuyó la adsorción de As y Cr (un 13.1 y 22.5%, respectivamente, para la concentración más alta añadida), mientras que la enmienda de concha de mejillón aumentó la adsorción de As hasta un 27% (cuando se añadió la concentración más baja) (Tabla 4, Figura 4). Este aumento en la adsorción de As debido a la enmienda de concha de mejillón también se detectó en la muestra de suelo forestal, como se comentó anteriormente, y se puede relacionar con la presencia de calcita y aragonito en la concha de mejillón, proporcionando superficies y sitios de adsorción adicionales para interactuar con el arsenato como se obtuvo anteriormente para el fosfato (Abeynaike *et al.*, 2011; Currie *et al.*, 2007; Jalali and Ranjbar 2009), independientemente de la modificación del pH debido a la enmienda. La adición de corteza de pino aumentó la retención de Cr particularmente en las dosis más bajas añadidas (hasta en un 54%) (sin efecto en la adsorción de As), y la enmienda con residuos de cáñamo no tuvo efectos significativos sobre la retención de As o Cr en la muestra de viñedo.

**Tabla 4. Adsorción de As y Cr (%) en el suelo forestal, suelo de viñedo y el material pirítico, enmendados con 48 Mg ha<sup>-1</sup> de concha de mejillón, ceniza de roble, corteza de pino o desechos de cáñamo, añadiendo concentraciones iguales de As (V) y Cr (VI) (0, 0.5, 1.5, 3.0 y 6.0 mmol L<sup>-1</sup>)**

Adición de As(V) y Cr(VI) (mmol L <sup>-1</sup> )	0	0.5	1.5	3	6
<b>Adsorción de As (%)</b>					
Suelo Forestal + concha de mejillón	*	95.2 (14.5)	87.1 (23.4)	80.5 (27.2)	57.0 (10.1)
Suelo Forestal + ceniza de roble	*	91.0 (10.3)	86.9 (23.2)	76.4 (23.1)	60.6 (13.7)
Suelo Forestal + corteza de pino	*	89.1 (8.4)	74.6 (10.9)	62.7 (9.4)	54.0 (7.1)
Suelo Forestal + residuo de cáñamo	*	87.4 (6.7)	75.5 (11.8)	62.2 (8.9)	52.1 (5.2)
Suelo de Viñedo + concha de mejillón	*	72.2 (26.9)	59.7 (24.4)	51.1 (14.5)	38.4 (-0.1)
Suelo de Viñedo + ceniza de roble	*	52.3 (7.0)	41.8 (6.5)	38.0 (1.4)	25.4 (-13.1)
Suelo de Viñedo + corteza de pino	*	46.0 (0.7)	36.3 (1.0)	31.7 (-4.9)	39.1 (0.6)
Suelo de Viñedo + residuo de cáñamo	*	38.4 (-6.9)	31.1 (-4.2)	37.6 (1.0)	38.7 (0.2)
Material Pirítico + concha de mejillón	*	100 (0)	99.9 (0.1)	98.9 (-0.3)	81.9 (-13.1)
Material Pirítico + ceniza de roble	*	99.9 (-0.1)	99.8 (0.0)	98.6 (-0.6)	87.7 (-7.3)
Material Pirítico + corteza de pino	*	100 (0)	99.9 (0.1)	99.7 (0.5)	95.4 (0.4)
Material Pirítico + residuo de cáñamo	*	100 (0)	99.7 (-0.1)	98.7 (-0.5)	88.9 (-6.1)
<b>Adsorción de Cr (%)</b>					
Suelo Forestal + concha de mejillón	*	20.3 (-21.7)	15.7 (-12.1)	20.4 (-8.0)	21.8 (-12.3)
Suelo Forestal + ceniza de roble	*	8.1 (-33.9)	13.4 (-14.4)	14.5 (-13.9)	23.2 (-10.9)
Suelo Forestal + corteza de pino	*	63.2 (21.2)	45.9 (18.1)	37.7 (9.3)	38.8 (4.7)
Suelo Forestal + residuo de cáñamo	*	29.0 (-13.0)	31.8 (4.0)	33.0 (4.6)	31.7 (-2.4)
Suelo de Viñedo + concha de mejillón	*	25.5 (-5.8)	32.0 (6.8)	36.2 (6.3)	31.0 (-5.4)
Suelo de Viñedo + ceniza de roble	*	15.9 (-15.4)	16.6 (-8.6)	18.4 (-11.5)	13.9 (-22.5)
Suelo de Viñedo + corteza de pino	*	85.3 (54.0)	58.6 (33.4)	42.0 (12.1)	43.1 (6.7)
Suelo de Viñedo + residuo de cáñamo	*	34.4 (3.1)	31.7 (6.5)	38.0 (8.1)	37.5 (1.1)
Material Pirítico + concha de mejillón	*	98.5 (2.1)	87.8 (1.3)	59.3 (-9.4)	43.0 (-6.4)
Material Pirítico + ceniza de roble	*	95.1 (-1.3)	86.0 (-0.5)	60.8 (-7.9)	50.0 (0.6)
Material Pirítico + corteza de pino	*	98.8 (2.4)	98.1 (11.6)	94.0 (25.3)	63.9 (14.5)
Material Pirítico + residuo de cáñamo	*	97.6 (1.2)	83.6 (-2.9)	67.0 (-1.7)	42.9 (-6.5)

Valores medios para tres repeticiones, con coeficientes de variación <5%. Entre paréntesis se recoge el porcentaje de variación en la adsorción en comparación con el correspondiente suelo forestal, suelo de viñedo y material pirítico sin enmendar

\*Por debajo del límite de detección (0.0001 %)

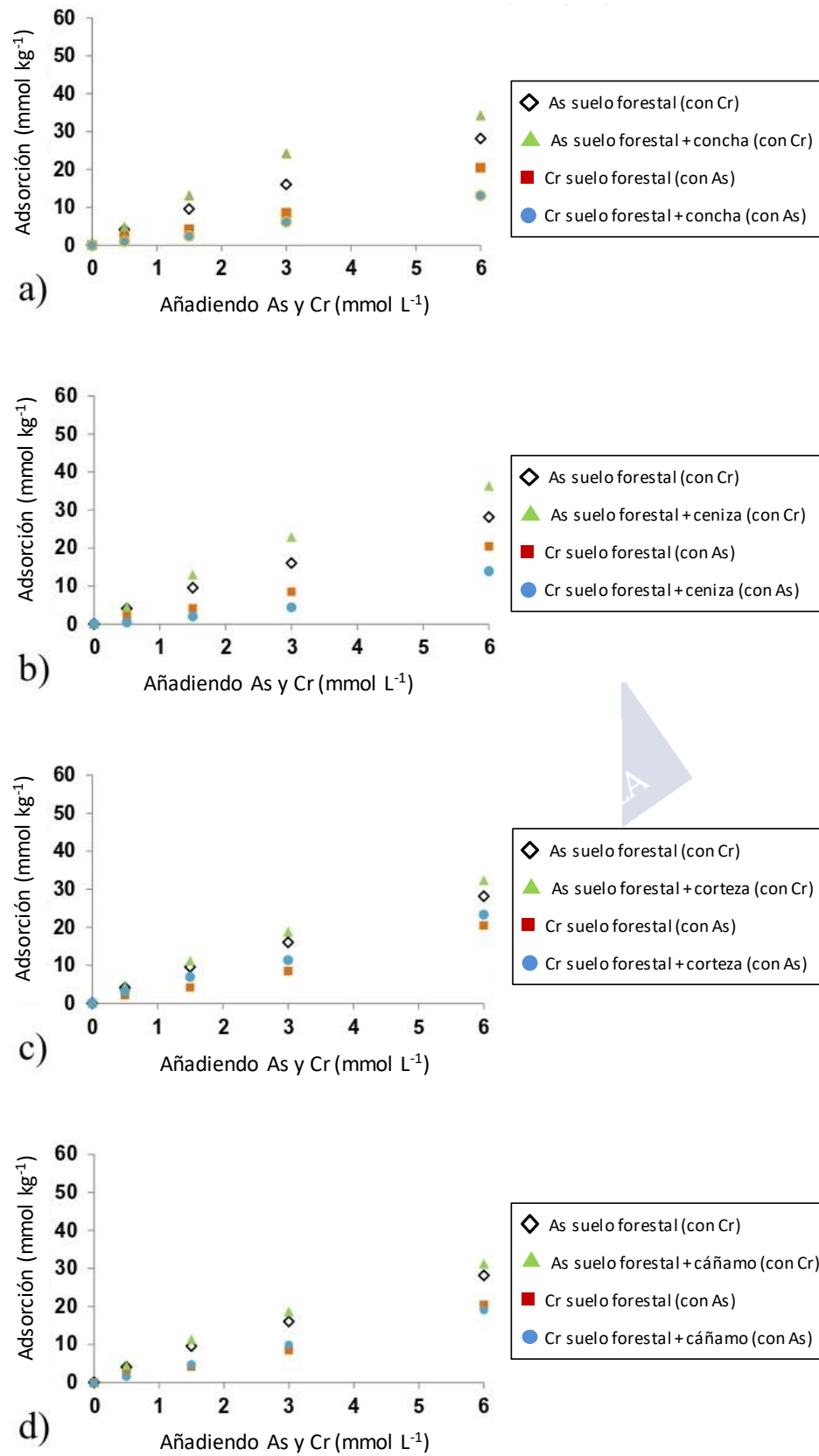


Figura 3. Adsorción de As y Cr (mmol kg<sup>-1</sup>) en el suelo forestal, con y sin enmiendas, cuando se añadieron simultáneamente concentraciones iguales de ambos contaminantes (media de 3 repeticiones con coeficientes de variación 5%)

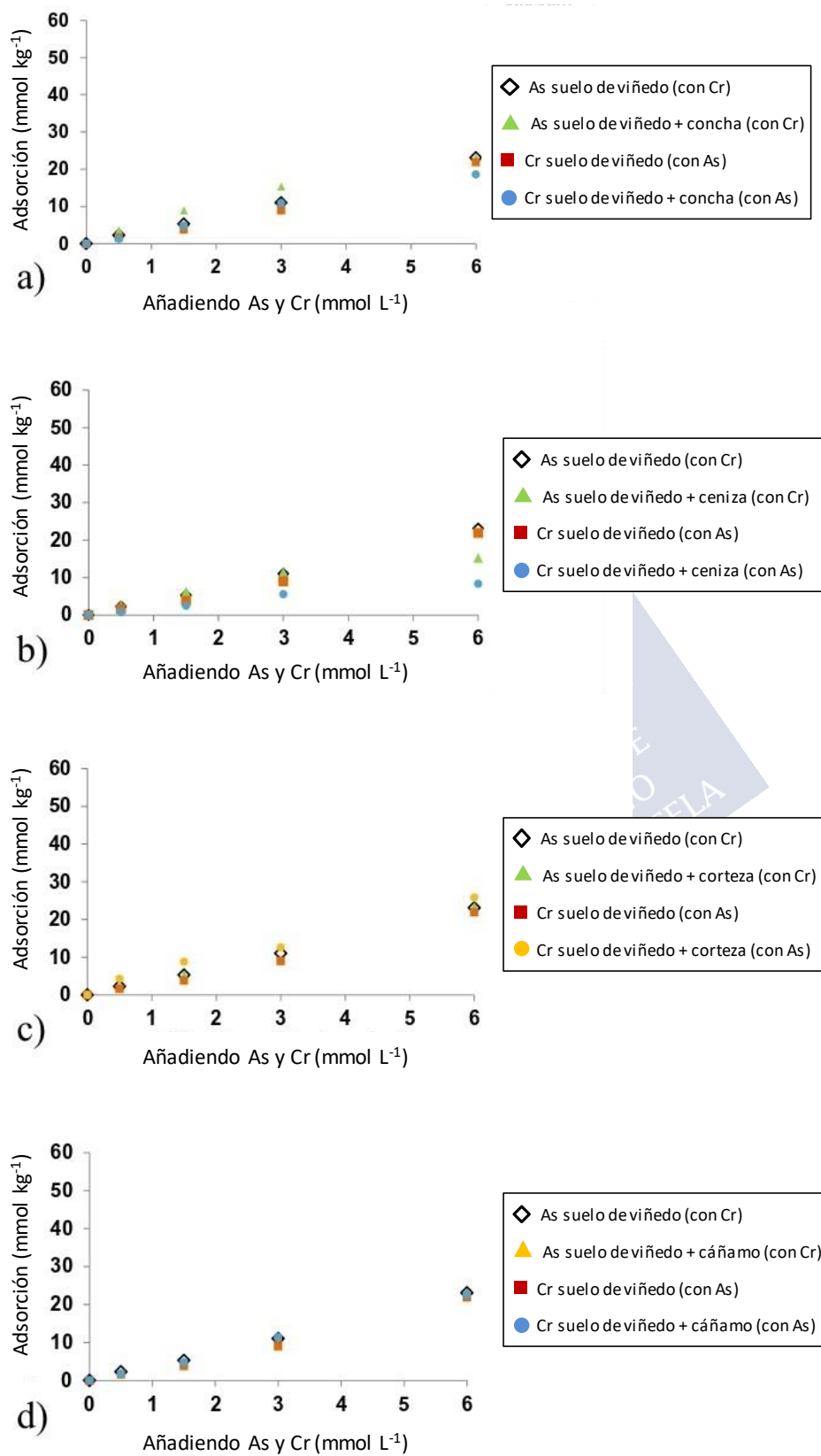


Figura 4. Adsorción de As y Cr (mmol kg<sup>-1</sup>) en el suelo de viñedo, con y sin enmiendas, cuando se añadieron simultáneamente concentraciones iguales de ambos contaminantes (media de 3 repeticiones con coeficientes de variación 5%)

Respecto al material pirítico, la enmienda con corteza de pino aumentó claramente la adsorción de Cr (hasta en un 25%), lo cual es especialmente relevante debido a que en este material la adsorción de Cr sufre una marcada disminución cuando se añadieron altas concentraciones de este elemento (Figura 5 y Tabla 3). La retención de Cr(VI) en la corteza de pino puede llevarse a cabo mediante un mecanismo de reducción, actuando los grupos funcionales de la materia orgánica como dadores de electrones, proceso que da como resultado una alta adsorción de Cr por este material. Esto se debería al hecho de que la especie reducida de Cr(III) es mucho menos móvil que el Cr(VI), ya que está en forma catiónica ( $\text{Cr}^{3+}$ ) y puede unirse electrostáticamente a los grupos con carga negativa de la corteza de pino (la formación de hidróxidos insolubles no se produciría a valores de pH tan ácidos).

En el presente estudio, la alta retención de As en el material pirítico puede deberse a la fuerte unión del arseniato sobre los óxidos y oxi-hidróxidos de Fe a pH ácido (Goldberg y Glaubig, 1988), mientras que en la ceniza de roble puede estar relacionado con su alta concentración de cationes, cuyos óxidos estarían implicados en la retención de As (Rahman *et al.*, 2004).

En estudios previos sobre interacciones entre aniones, Khaodhiar *et al.* (2000) encontraron en arena recubierta con Fe, que la presencia de Cr no afectaba a la adsorción de As (incluso en la relación molar Cr/As 2:1), mientras que el As disminuía significativamente la adsorción de Cr. Los autores señalaron que estos resultados se debían a fenómenos de competencia y a efectos electrostáticos, indicando también que el arsenato fue fuertemente adsorbido o formó complejos de esfera-interna con la superficie del material adsorbente, mientras que el cromato fue débilmente absorbido o formó complejos de esfera-externa con dichas superficies.

Por el contrario, Cheng *et al.* (2016) en estudios de adsorción competitiva de As(V) y Cr(VI) en nanofibras carbonosas, encontraron que el Cr(VI) causó un mayor efecto inhibitorio sobre la adsorción de As(V), especialmente con las concentraciones más altas de Cr(VI), que, al contrario. Estos autores también encontraron que las especies de As(V), Cr(VI) y Cr(III) existían en las superficies del adsorbente, lo que sugería una reducción parcial de Cr(VI) a Cr(III), y en el caso del Cr(VI) consideraron que ambos complejos de esfera interna y externa contribuyeron a su adsorción, en contraste con la adsorción electrostática de esfera-externa del As(V), estando relacionados los complejos de Cr de esfera-interna con enlaces covalentes entre el Cr(III) y grupos funcionales del adsorbente carbonoso que contienen el oxígeno.

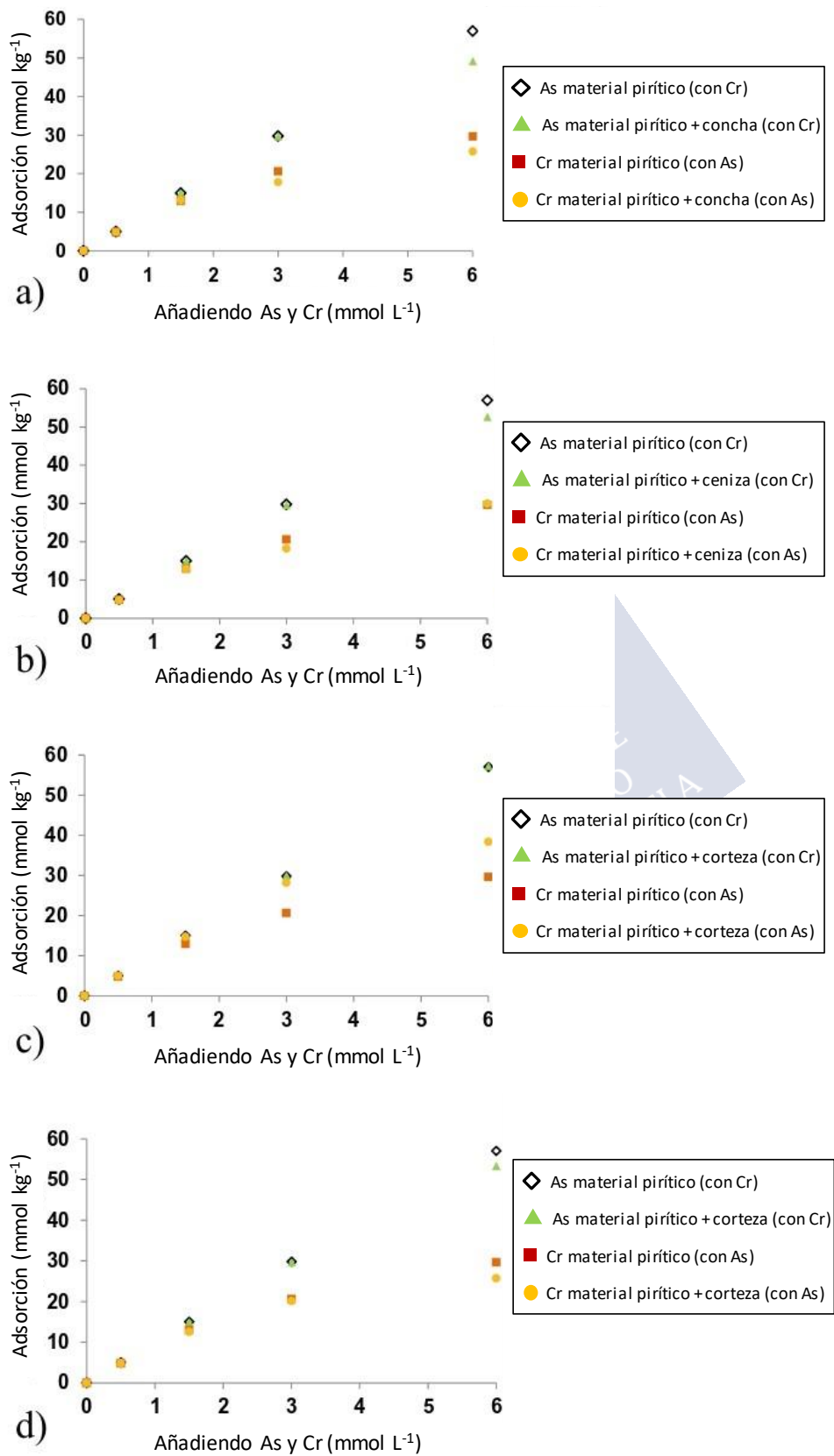


Figura 5. Adsorción de As y Cr (mmol kg<sup>-1</sup>) en material pirítico, con y sin enmiendas, cuando se añadieron simultáneamente concentraciones iguales de ambos contaminantes (media de 3 repeticiones con coeficientes de variación 5%)

Por tanto, de los resultados de estos artículos (Khaodhiar *et al.*, 2000; Cheng *et al.*, 2016) se puede concluir que la competencia entre As(V) y Cr(VI) por los sitios de adsorción puede favorecer a uno u otro dependiendo del tipo de material, hecho que también queda patente en el presente estudio.

#### 4 CONCLUSIONES

1. En el material pirítico, suelo forestal y ceniza de roble, la adsorción de As fue claramente superior a la de Cr (hasta un 50%), mientras que en la corteza de pino la adsorción de Cr fue marcadamente más elevada que la de As (hasta un 95%). La presencia de Cr incrementó la adsorción de As en el suelo de viñedo y la concha de mejillón (hasta en un 30%), mientras que el As aumentó la adsorción de Cr en la ceniza de roble (hasta en un 33%).

2. La mezcla de concha de mejillón/corteza de pino, aumentó la adsorción de As en comparación con la corteza de pino individual, y la mezcla de concha de mejillón/residuos de cáñamo aumentó la adsorción de Cr con respecto a este último material.

3. En cuanto a las enmiendas, en el suelo forestal, la adición de cenizas de roble y de concha de mejillón aumentó la adsorción de As añadido en las concentraciones más altas; por el contrario, la adición de corteza de pino incrementó la adsorción de Cr. En el suelo de viñedo, la concha de mejillón aumentó la adsorción de As (hasta en un 27%), mientras que en el material pirítico, la corteza de pino incrementó la adsorción de Cr (hasta en un 25%).

Estos resultados complementan estudios previos, y permitirán una gestión adecuada de materiales estériles y suelos, así como el reciclaje de los residuos individuales o combinados entre ellos, en situaciones en las que se produzcan episodios de contaminación por As(V) y Cr(VI), incluso a concentraciones tan altas como  $6 \text{ mmol L}^{-1}$ . Específicamente, la enmienda con corteza de pino podría usarse para aumentar la retención de Cr en los suelos y material pirítico, mientras que la concha de mejillón o la ceniza de roble pueden considerarse como candidatas para ser utilizadas en la retención de As. Se podrían realizar investigaciones futuras para determinar aspectos complementarios de los estudiados aquí, entre ellos una nueva investigación en profundidad con el objetivo de dilucidar las razones por las que la presencia de Cr(VI) se asocia a una mayor adsorción de As(V) (hasta un 30% más alta) en el caso de ambas muestras de suelo, concha fina de mejillón, ceniza de roble y residuos de cáñamo, y la presencia de As(V) se asocia a una mayor adsorción de Cr(VI) en esos materiales (hasta un 33%).

## 5 REFERENCIAS

- Abeynaike A, Wang L, Jones M, Patterson DA (2011) Pyrolysed powdered mussel shells for eutrophication control: effect of particle size and powder concentration on the mechanism and extent of phosphate removal. *Asia Pac J Chem Eng* 6(2): 231-243.
- An JH, Dultz S (2008) Adsorption of Cr (VI) and as (V) on chitosanmontmorillonite: selectivity and pH dependence. *Clay Clay Miner* 56(5):549–557
- Arnesen AKM, Krogstad T (1998) Sorption and desorption of fluoride in soil polluted from the aluminium smelter at Ardal in western Norway. *Water Air Soil Pollut* 103: 357-373.
- Chang YY, Lim JW, Yang JK (2012) Removal of as (V) and Cr (VI) in aqueous solution by sand media simultaneously coated with Fe and Mn oxides. *J Indust Eng Chem* 18(1): 188-192.
- ChengW, Ding C, Wang X, Wu Z, Sun Y, Yu S, Hayat T, Wang X (2016) Competitive sorption of as(V) and Cr(VI) on carbonaceous nanofibers. *Chem Eng J* 293: 311-318.
- Chowdhury SR, Yanful EK (2010) Arsenic and chromium removal by mixed magnetite–maghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal. *J Environ Manage* 91(11): 2238-2247.
- Currie JA, Harrison NR, Wang L, Jones MI, Brooks MS (2007) A preliminary study of processing seafood shells for eutrophication control. *J Chem Eng* 2: 460-467.
- Cutillas-Barreiro L, Ansias-Manso L, Fernández-Calviño D, Arias-Estévez M, Nóvoa-Muñoz JC, Fernández-Sanjurjo MJ, Álvarez Rodríguez E, Núñez-Delgado A (2014) Pine bark as bio-adsorbent for Cd, Cu, Ni, Pb and Zn: batch-type and stirred flow chamber experiments. *J Environ Manag* 144: 258-264.
- El-Reash YA, Otto M, Kenawy IM, Ouf AM (2011) Adsorption of Cr (VI) and as (V) ions by modified magnetic chitosan chelating resin. *Int J Biol Macromol* 49(4): 513-522.
- Feng S, Yuan Z, Leitch M, Xu CC (2014) Hydrothermal liquefaction of barks into bio-crude-effects of species and ash content/composition. *Fuel* 116: 214-220.
- Fernández-Calviño D, Garrido-Rodríguez B, Cutillas-Barreiro L, Araújo-Nespereira P, Arias-Estévez M, Fernández-Sanjurjo MJ, Álvarez-Rodríguez E, Núñez-Delgado A (2014) Influence of mussel Shell on as and Cr competitive and non-competitive sorption-desorption kinetics in a mine soil: stirred flow chamber experiments. *Geoderma* 232-234: 300-308.

- Fernández-Pazos MT, Garrido-Rodríguez B, Nóvoa-Muñoz JC, Arias- Estévez M, Fernández-Sanjurjo MJ, Núñez-Delgado A, Álvarez E (2013) Cr(VI) adsorption and desorption on soils and bio-sorbents. *Water Air Soil Pollut* 224: 1-12.
- Goldberg S, Glaubig RA (1988) Anion sorption on a calcareous, montmorillonitic soil-arsenic. *Soil Sci Soc Am J* 52: 1297-1300.
- Jachūła J, Hubicki Z (2013) Removal of Cr(VI) and as(V) ions from aqueous solutions by polyacrylate and polystyrene anion Exchange resins. *Appl Water Sci* 3: 653-664.
- Jalali M, Ranjbar F (2009) Agnic effects on phosphorus transformation rate and fractionation in some calcareous soils. *Geoderma* 155: 101-106.
- Jordanova D, Goddu SR, Kotsev T, Jordanova N (2013) Industrial contamination of alluvial soils near Fe-Pb mining site revealed by magnetic and geochemical studies. *Geoderma* 192: 237-248.
- Khaodhiar S, Azizian MF, Osathaphan K, Nelson PO (2000) Copper, chromium, and arsenic adsorption and equilibrium modeling in an iron-oxide-coated sand, background electrolyte system. *Water Air Soil Pollut* 119: 105-120.
- Khezami L, Capart R (2005) Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: kinetic and equilibrium studies. *J Hazard Mater* 123: 223-231.
- Lin YT, Huang CP (2008) Reduction of chromium(VI) by pyrite in dilute aqueous solutions. *Sep Purif Technol* 63: 191-199.
- Liu G, Zhang H (2008) The adsorption of arsenic on magnetic ironmanganese oxide in aqueous medium. In: *Proceedings of the International MultiConference of Engineers and Computer Scientists, vol II. IMECS, Hong Kong*, pp. 19-21.
- Núñez-Delgado A, Álvarez-Rodríguez E, Fernández-Sanjurjo MJ, Nóvoa-Muñoz JC, Arias-Estévez M, Fernández-Calviño D (2015) Perspectives on the use of by-products to treat soil and water pollution. *Micropor Mesopor Mat* 210: 199-201.
- Osorio-López C, Seco-Reigosa N, Garrido-Rodríguez B, Cutillas-Barreiro L, Arias-Estévez M, Fernández-Sanjurjo MJ, Álvarez-Rodríguez E, Núñez-Delgado A (2014) As(V) adsorption on forest and vineyard soils and pyritic material with or without mussel shell: kinetics and fractionation. *J Taiwan Inst Chem Eng* 45: 1007-1014.
- Otero M, Cutillas-Barreiro L, Nóvoa-Muñoz JC, Arias-Estévez M, Álvarez-Rodríguez E, Fernández-Sanjurjo MJ, Núñez-Delgado A (2015) Cr(VI) sorption/desorption on

untreated and mussel-shell-treated soil materials: fractionation and effects of pH and chromium concentration. *Solid Earth* 6: 373-382.

Park D, Lim SR, Yun YS, Park JM (2007) Reliable evidences that the removal mechanism of hexavalent chromium by natural biomaterials is adsorption-coupled reduction. *Chemosphere* 70: 298-305.

Quintáns-Fondo A, Ferreira-Coelho G, Paradelo-Núñez R, Nóvoa-Muñoz JC, Arias-Estévez M, Fernández-Sanjurjo MJ, Álvarez-Rodríguez E, Núñez-Delgado A (2016) As(V)/Cr(VI) pollution control in soils, hemp waste and other by-products: competitive sorption trials. *Environ Sci Pollut Res* 23(19): 19182-19192.

Rahman MH, Wasiuddin NM, Islam MR (2004) Experimental and numerical modeling studies of arsenic removal with wood ash from aqueous streams. *Canadian J Chem Eng* 82: 968-977.

Rivas-Pérez IM, Paradelo-Núñez R, Nóvoa-Muñoz JC, Arias-Estévez M, Fernández-Sanjurjo MJ, Álvarez-Rodríguez E, Núñez-Delgado A (2015) As (V) and P competitive sorption on soils, by-products and waste materials. *Int J Environ Res Public Health* 12(12): 15706-15715.

Seco-Reigosa N, Bermúdez-Couso A, Garrido-Rodríguez B, Arias-Estévez M, Fernández-Sanjurjo MJ, Álvarez-Rodríguez E, Núñez-Delgado A (2013a) As(V) retention on soils and forest by-products and other waste materials. *Environ Sci Pollut Res* 20: 6574-6583.

Seco-Reigosa N, Peña-Rodríguez S, Nóvoa-Muñoz JC, Arias-Estévez M, Fernández-Sanjurjo MJ, Álvarez-Rodríguez E, Núñez-Delgado A (2013b) Arsenic, chromium and mercury removal using mussel shell ash or a sludge/ashes waste mixture. *Environ Sci Pollut Res* 20: 2670-2678.

Seco-Reigosa N, Cutillas-Barreiro L, Nóvoa-Muñoz JC, Arias-Estévez M, Fernández-Sanjurjo MJ, Álvarez-Rodríguez E, Núñez-Delgado A (2014) Mixtures including wastes from the mussel shell processing industry: retention of arsenic, chromium and mercury. *J Clean Prod* 84: 680-690.

Seco-Reigosa N, Cutillas-Barreiro L, Nóvoa-Muñoz JC, Arias-Estévez M, Álvarez-Rodríguez E, Fernández-Sanjurjo MJ, Núñez-Delgado A (2015) Adsorption, desorption and fractionation of as(V) on untreated and mussel shell-treated granitic material. *Solid Earth* 6: 337-346.

- Sedumedi HN, Mandiwana KL, Ngobeni P, Panichev N (2009) Speciation of Cr(VI) in environmental samples in the vicinity of the ferrochrome smelter. *J Hazard Mater* 172: 1686-1689.
- Selvi K, Pattabhi S, Kadirvelu K (2001) Removal of Cr (VI) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon. *Biores Technol* 80: 87-89.
- Ucun H, Bayhan YK, Kaya Y, Cakici A, Algur OF (2002) Biosorption of chromium (VI) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*. *Bioresource Technol* 85(2): 155-158.
- Uysal M, Ar I (2012) Removal of Cr(VI) from industrial wastewaters by adsorption part I: determination of optimum conditions. *J Hazard Mater* 149: 482-491.
- Wang Y, Shen Z, Niua J, Liu R (2009) Adsorption of phosphorus on sediments from the three-gorges reservoir (China) and the relation with sediment compositions. *J Hazard Mater* 162: 92-98.
- Wu Y, Ma X, Feng M, Liu M (2008) Behavior of chromium and arsenic on activated carbon. *J Hazard Mater* 159(2): 380-384.
- Yapi YHA, Dongui BK, Barima YSS, Essis YH, Atheba GP, Trokourey A (2014) Speciation of arsenic, cadmium, chrome and lead in gold mining environment (Côte d'Ivoire): effect of pH and redox potential. *Int J Sci Res* 3(6): 2319-7064.
- Zouboulis AI, Kydros KA, Matis KA (1995) Removal of hexavalent chromium anions from solutions by pyrite fines. *Water Res* 29: 1755-1760.





## **5 CONCLUSIONES**



## 5 CONCLUSIONES

### 5.1 RESTAURACIÓN DE UNA ESCOMBRERA DE MINA PIRÍTICA

En la escombrera de la mina de As Pontes (A Coruña) se realizaron distintas estrategias de restauración, consistentes en la construcción de superficies finales a base de: 1) materiales estériles sin pirita previamente seleccionados, 2) materiales estériles sin pirita más tierra vegetal, 3) materiales estériles sin seleccionar más tierra vegetal. Se seleccionaron parcelas restauradas con cada una de estas estrategias y también parcelas control (sin ninguna de estas técnicas específicas de restauración) y se realizó un seguimiento durante 20 años (1992-2012), de la evolución de las propiedades químicas, centrado en las fracciones y especies de Al. Las principales conclusiones de este estudio son:

1. Los factores que más influyeron en los procesos de movilización y precipitación de Al en las parcelas restauradas de la escombrera de la mina de lignito de As Pontes (A Coruña), fueron el pH y la concentración iónica de la disolución del suelo. Estos parámetros y su evolución con el tiempo se vieron claramente afectados por las prácticas de restauración utilizadas en el establecimiento de las parcelas, las cuales influyeron también en la mayoría de los parámetros químicos analizados.
2. La selección de materiales estériles con bajo contenido pirítico, resultó ser la estrategia de restauración más efectiva en la escombrera de As Pontes, proporcionando las mejores condiciones químicas para el desarrollo de la planta, tanto al comienzo del ensayo (1992) como 20 años después (2012). Mediante el uso de esta estrategia de restauración, en 2012 se obtuvieron las mejores condiciones ácido-base, los valores más altos de Ca cambiante y los valores más bajos de Al, tanto en la fase sólida (no cristalino y en posiciones de cambio) como en la disolución del suelo, así como las menores concentraciones de las especies de Al más tóxicas ( $\text{Al}^{3+}$  y Al-OH). Esta estrategia favoreció, además, el aumento de las fases de Al de mayor cristalinidad.

3. En las parcelas construidas sin selección de estériles y añadiendo tierra vegetal en superficie, la oxidación de pirita generó unas condiciones muy ácidas que provocaron una fuerte alteración mineral y la liberación a la disolución de elevadas concentraciones de Al, durante el primer año de estudio (1992). Después de 20 años, el Al en disolución disminuyó en paralelo a una disminución de Al intercambiable y a un aumento de la precipitación de minerales de baja cristalinidad (Alop); el incremento de Alop está posiblemente relacionado con la disminución que afecta al  $\text{SO}_4^{2-}$  y, en consecuencia, a la precipitación de minerales sulfato-alumínicos. Estas parcelas mantienen a lo largo de 20 años, respecto a aquellas en las que se realizó una selección de estériles, la mayor acidez, conductividad eléctrica y concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$ , Ca, Mg y Al en disolución y también las concentraciones más elevadas de  $\text{Al}^{3+}$  en disolución, con un mayor riesgo de toxicidad por este elemento. Estas parcelas, que recibieron tierra vegetal sobre estériles sin seleccionar, no difirieron de la parcela control (en la que no se aplicaron técnicas de restauración) en la mayoría de los parámetros.
4. Después de 20 años, todas las parcelas presentaron importantes limitaciones en sus propiedades químicas (bajo contenido de la mayoría de los macronutrientes), si bien todas mejoraron en este período de tiempo, pues presentaron un descenso de la CE,  $\text{SO}_4^{2-}$  y Al en la fase líquida. Las condiciones más adversas para el desarrollo vegetal se mantuvieron en las parcelas en las que no se realizó una selección de material estéril, y las más favorables en las que se hizo gestión selectiva de estos materiales, estrategia que además no necesita de la adición de tierra vegetal para mantener las condiciones más adecuadas a lo largo de todo el tiempo de estudio.
5. El presente trabajo destaca la importancia del manejo selectivo de los estériles piríticos en la recuperación de las escombreras de minas de carbón. En ausencia de tales prácticas de gestión, las condiciones iniciales desfavorables permanecen incluso después de 20 años. Además, las estrategias basadas en la selección de los materiales estériles serían más efectivas y recomendables que la adición de tierra vegetal, considerando además que la tierra vegetal es un recurso escaso.

## 5.2 ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE As(V)/P O As(V)/Cr(VI) POR ESTÉRILES DE MINA, SUELOS Y RESIDUOS

A partir de los estudios realizados sobre la capacidad que tienen materiales piríticos de escombrera de mina para adsorber/desorber As(V) y P o As(V) y Cr(VI) presentes simultáneamente en sistemas binarios, en comparación con suelos de Galicia y residuos agroforestales e industriales, se puede concluir que:

1. El estudio de la competencia As/P en materiales individuales indica que, el material pirítico y las cenizas de combustión de concha de mejillón mostraron una afinidad similar por As(V) y P, presentando una alta capacidad de retención de ambos elementos simultáneamente y una ausencia de competencia entre ellos.
2. Por el contrario, en el suelo forestal y de viñedo, el material granítico, los residuos de pizarra, la concha de mejillón (fina y gruesa) y el serrín de pino, se observó una marcada competencia As/P y una mayor afinidad por el P.
3. En cuanto a la competencia As(V)/Cr(VI) en materiales individuales, se observó que en el material pirítico, suelo forestal y ceniza de roble, la adsorción de As fue claramente superior a la de Cr (hasta un 50%), mientras que en la corteza de pino la adsorción de Cr fue marcadamente más elevada que la de As (hasta un 95%). La presencia de Cr incrementó la adsorción de As en el suelo de viñedo y en la concha de mejillón (hasta en un 30%), mientras que el As aumentó la adsorción de Cr en la ceniza de roble (hasta en un 33%)
4. Cuando se estudió la competencia As(V)/Cr(VI) en mezclas de concha de mejillón más otros residuos al 50%, se obtuvo que la mezcla de concha de mejillón/corteza de pino, aumentó la adsorción de As en comparación con la corteza de pino individual, y la mezcla de concha de mejillón/residuos de cáñamo aumentó la adsorción de Cr con respecto a este último material individualmente.
5. Estudiando la competencia As(V)/Cr(VI) cuando se añadieron enmiendas a base de residuos al material pirítico y a los suelos, se concluyó que en el material pirítico, la corteza de pino incrementó la adsorción de Cr; en el suelo forestal, la corteza de pino también aumentó la adsorción de Cr, mientras que la adición de cenizas de roble o concha de

mejillón aumentaron la adsorción de As cuando se añadieron las concentraciones más altas de este elemento; en el suelo de viñedo, la concha de mejillón también aumentó la adsorción de As.

Estos resultados complementan estudios previos, y permitirán una gestión adecuada de materiales estériles y suelos, así como el reciclaje de los residuos individuales o combinados entre ellos, en situaciones en las que se produzcan episodios de contaminación por As(V)/P o As(V)/Cr(VI) que incorporen concentraciones incluso tan altas como  $6 \text{ mmol L}^{-1}$  de cada uno. Específicamente, la enmienda con corteza de pino podría usarse para aumentar la retención de Cr en los suelos y material pirítico, mientras que la concha de mejillón o la ceniza de roble pueden considerarse como candidatas para ser utilizadas como enmiendas para aumentar la retención de As.





## **6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**



## 6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adibee N, Osanloo M, Rahmanpour M. 2013. Adverse effects of coal mine waste dumps on the environment and their management. *Environmental Earth Sciences* 70: 1581-1592.
- Adriano DC. 2001. Arsenic. In *Trace Elements in Terrestrial Environments* Springer; New York; 219-261.
- Agencia Europea del Medio Ambiente. EEA. [página web, consultada en 2020]. Disponible en <https://www.eea.europa.eu/es/senales/senales-2017-configuracion-del-futuro/articulos/la-energia-en-europa-situacion-actual>
- Ahirwal J, Maiti SK. 2018. Development of Technosol properties and recovery of carbon stock after 16 years of revegetation on coal mine degraded lands, India. *Catena* 166: 114-123.
- Alka S, Shahir S, Ibrahim N, Ndejiko MJ, Vo DN, Manan FA. 2021. Arsenic removal technologies and future trends: A mini review. *Journal of Cleaner Production* 278: 123805.
- Álvarez E, García-Rodeja E, Calvo de Anta R. 1992a. Parent soil materials and toxic species of Al in acid soils of Galicia (Spain). *Fresenius Environmental Bulletin* 1: 553-558.
- Álvarez E, Martínez A, Calvo R. 1992b. Geochemical aspects of aluminum in forest soils in Galicia (Nw Spain). *Biogeochemistry* 16: 167-180.
- Álvarez E, Pérez A, Calvo R. 1993. Aluminium speciation in surface waters and soil solutions in areas of sulphide mineralization in Galicia (N.W. Spain). *Science of The Total Environment* 133: 17-37.
- Álvarez E, Monterroso C, Fernández-Marcos ML. 2002. Aluminium fractionation in Galician (NW Spain) forest soils as related to vegetation and parent material. *Forest Ecology and Management* 166: 193-206.
- Álvarez E, Fernández-Marcos ML, Monterroso C, Fernández-Sanjurjo MJ. 2005. Application of aluminium toxicity indices to soils under various forest species. *Forest Ecology and Management* 211: 227-239.

- Arco-Lázaro E, Agudo I, Clemente R, Bernal MP. 2016. Arsenic(V) adsorption-desorption in agricultural and mine soils: Effects of organic matter addition and phosphate competition. *Environmental Pollution* 216: 71-79.
- Aréchaga F, Ferrero T, Gil A, Menéndez JA, Valle R. 2011. *Riqueza Restaurada: Historia de la Mina de As Pontes* Ed 1 Edición. Endesa.
- Arnesen A, Krogstad T. 1998. Sorption and desorption of fluoride in soil polluted from the aluminium smelter at Årdal in Western Norway. *Water, Air, and Soil Pollution* 103: 357-373.
- Arranz-González JC, Rodríguez-Gómez V, Aberruche del Campo E, Fernández-Naranjo FJ, Rodríguez-Pacheco R. 2017. *Revisión de Técnicas y Medidas Correctoras Realizadas para la Recuperación Ambiental de las Instalaciones de Residuos Mineros*. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. Instituto Tecnológico Geominero de España (IGME).
- Arranz-González JC, Rodríguez-Gómez V, Rodríguez R, Fernández-Naranjo FJ, Vadillo L, Aberruche del Campo E. 2019. *Guía para la Rehabilitación de Instalaciones Abandonadas de Residuos Mineros*. 1ª Edición. Ministerio para la Transición Ecológica. Secretaría General Técnica. Centro de Publicaciones: Madrid.
- Ayala FJ, Vadillo L, López C, Aramburu MP, Escribano M, Frutos M, Manglano S, Mataix C, Toledo JM. 2004. *Manual de Restauración de Terrenos y Evaluación de Impactos Ambientales en Minería* 5ª Edición. Instituto Tecnológico Geominero de España (IGME): Madrid.
- Baker DE, Chesnin L. 1975. Chemical Monitoring of Soils for Environmental Quality and Animal and Human Health<sup>11</sup>Contribution to the Journal Series of the Agricultural Experiment Stations of The Pennsylvania State University (No. 4835) and University of Nebraska (No. 3940). *Advances in Agronomy* 27: 305-374.
- Bakhat HF, Zia Z, Fahad S, Abbas S, Hammad HM, Shahzad AN, Abbas F, Alharby H, Shahid M. 2017. Arsenic uptake, accumulation and toxicity in rice plants: possible remedies for its detoxification: a review. *Environmental Science and Pollution Research* 24: 9142-9158.
- Bakhat HF, Zia Z, Abbas S, Hammad HM, Shah GM, Khalid S, Shahid N, Sajjad M, Fahad S. 2019. Factors controlling arsenic contamination and potential remediation measures in soil-plant systems. *Groundwater for Sustainable Development* 9: 100263.

- Bardsley C, Lancaster J. 1960. Determination of reserve sulfur and soluble sulfates in soils. *Soil Science Society of America Journal* 24: 265-268.
- Barral-Fraga L, Barral MT, MacNeill KL, Martiñá-Prieto D, Morin S, Rodríguez-Castro MC, Tuulaikhuu B, Guasch H. 2020. Biotic and Abiotic Factors Influencing Arsenic Biogeochemistry and Toxicity in Fluvial Ecosystems: A Review. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 17: 2331.
- Barringer JL, Reilly PA. 2013. Arsenic in groundwater: A summary of sources and the biogeochemical and hydrogeologic factors affecting arsenic occurrence and mobility. In *Current Perspectives in Contaminant Hydrology and Water Resources Sustainability*, Bradley P (ed). InTech Rijeka: Croatia; 83-116.
- Bascomb CL. 1968. Distribution of pyrophosphate-extractable iron and organic carbon in soils of various groups. *Journal of Soil Science* 19: 251-268.
- Bisone S, Chatain V, Blanc D, Gautier M, Bayard R, Sanchez F, Gourdon R. 2016. Geochemical characterization and modeling of arsenic behavior in a highly contaminated mining soil. *Environmental Earth Sciences* 75 (306).
- Bissen M, Frimmel FH. 2003. Arsenic - a Review. Part I: Occurrence, Toxicity, Speciation, Mobility. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* 31: 9-18.
- Blakemore LC. 1978. Exchange complex dominated by amorphous material (ECDAM). In *The Andisol Proposal*, Smith GD (ed.). Soil Bureau, DSIR: New Zealand; 21-22.
- Bowell RJ, Alpers CN, Jamieson HE, Nordstrom DK, Majzlan J. 2014. The environmental geochemistry of arsenic-an overview-. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 79: 1-16.
- Bradshaw A. 1999. The Reclamation of Derelict Land and the Ecology of Ecosystems. In *Restoration Ecology: A Synthetic Approach to Ecological Research*, Jordan W, Gilpin M, Aber J (eds.). Cambridge University Press: UK; 53-74.
- Brevik EC. 2013. Forty years of soil formation in a South Georgia, USA borrow pit. *Soil Horizons* 54: 20-29.
- Brevik EC, Lazari AG. 2014. Rates of pedogenesis in reclaimed lands as compared to rates of natural pedogenesis. *Soil Horizons* 55: 1-6.
- Buol SW, Sánchez PA, Cate Jr R, Granger MA. 1975. Soil fertility capability classification. *Seminar on Soil Management and the Development Process in Tropical America, Raleigh, NC (USA), 10-14 Feb 1974*. North Carolina State University, Raleigh; 126-141.

- Burrow C, Pernin C, Lepretre A. 2018. Influence of connectivity & topsoil management practices of a constructed technosol on pedofauna colonization: A field study. *Applied Soil Ecology* 123: 416-419.
- Calvo C, Álvarez-Benedí J, Benítez MA, Díez PM, Rodríguez SB. 2003. Contaminación por arsénico en aguas subterráneas en la provincia de Valladolid: variaciones estacionales. *Estudios de la Zona no Saturada del Suelo* 1: 91-98.
- Cao X. 2007. Regulating mine land reclamation in developing countries: The case of China. *Land Use Policy* 24: 472-483.
- Carbonell FMB, Barrachina AAC, Beneyto JJM. 1995. *Arsénico en el sistema suelo-planta: significado ambiental*. Universidad de Alicante.
- Carbonell-Barrachina AA, Rocamora A, García-Gomis C, Martínez-Sánchez F, Burló F. 2004. Arsenic and zinc biogeochemistry in pyrite mine waste from the Aznalcóllar environmental disaster. *Geoderma* 122: 195-203.
- Chamier J, Wicht M, Cyster L, Ndindi NP. 2015. Aluminium (Al) fractionation and speciation; getting closer to describing the factors influencing  $Al^{3+}$  in water impacted by acid mine drainage. *Chemosphere* 130: 17-23.
- Chaulya SK. 2004. Assessment and management of air quality for an opencast coal mining area. *Journal of Environmental Management* 70: 1-14.
- Choi YD. 2007. Restoration Ecology to the Future: A Call for New Paradigm. *Restoration Ecology* 15: 351-353.
- Clemente R, Dickinson NM, Lepp NW. 2008. Mobility of metals and metalloids in a multi-element contaminated soil 20 years after cessation of the pollution source activity. *Environmental Pollution* 155: 254-261.
- Cui J, Jing C. 2019. A review of arsenic interfacial geochemistry in groundwater and the role of organic matter. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 183: 109550.
- Cutillas-Barreiro L, Paradelo R, Igrexas-Soto A, Núñez-Delgado A, Fernández-Sanjurjo MJ, Álvarez-Rodríguez E, Garrote G, Nóvoa-Muñoz JC, Arias-Estévez M. 2016. Valorization of biosorbent obtained from a forestry waste: Competitive adsorption, desorption and transport of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 131: 118-126.

- De Souza RG, da Silva DKA, de Mello CMA, Goto BT, da Silva FSB, Sampaio EVSB, Maia LC. 2013. Arbuscular mycorrhizal fungi in revegetated mined dunes. *Land Degradation & Development* 24: 147-155.
- DeVore CL, Rodriguez-Freire L, Mehdi-Ali A, Ducheneaux C, Artyushkova K, Zhou Z, Latta DE, Lueth VW, Gonzales M, Lewis J. 2019. Effect of bicarbonate and phosphate on arsenic release from mining-impacted sediments in the Cheyenne river watershed, South Dakota, USA. *Environmental Science: Processes & Impacts* 21: 456-468.
- Doley D, Audet P. 2013. Adopting novel ecosystems as suitable rehabilitation alternatives for former mine sites. *Ecological Processes* 2(1): 1-11.
- Dougan WK, Wilson AL. 1974. The absorptiometric determination of aluminium in water. A comparison of some chromogenic reagents and the development of an improved method. *Analyst* 99: 413-430.
- Doulati Ardejani F, Jodeiri Shokri B, Bagheri M, Soleimani E. 2010. Investigation of pyrite oxidation and acid mine drainage characterization associated with Razi active coal mine and coal washing waste dumps in the Azad shahrâ “Ramian region, northeast Iran. *Environmental Earth Sciences* 61: 1547-1560.
- Driscoll CT. 1984. A Procedure for the Fractionation of Aqueous Aluminum in Dilute Acidic Waters. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 16: 267-283.
- Dutta M, Khare P, Chakravarty S, Saikia D, Saikia BK. 2018. Physico-chemical and elemental investigation of aqueous leaching of high sulfur coal and mine overburden from Ledo coalfield of Northeast India. *International Journal of Coal Science & Technology* 5: 265-281.
- Epelde L, Lanzén A, Martín I, Virgel S, Mijangos I, Besga G, Garbisu C. 2019. The microbiota of technosols resembles that of a nearby forest soil three years after their establishment. *Chemosphere* 220: 600-610.
- Ferguson JF, Gavis J. 1972. A review of the arsenic cycle in natural waters. *Water Research* 6: 1259-1274.
- Fernández Mateo I. 2015. *El sector de la minería en España: ¿Llega el fin del carbón nacional? (Trabajo fin de grado)*. Universidad Pontificia de Comillas.
- Fitz WJ, Wenzel WW. 2002. Arsenic transformations in the soil-rhizosphere-plant system: fundamentals and potential application to phytoremediation. *Journal of Biotechnology* 99: 259-278.

- Forján R, Rodríguez-Vila A, Covelo EF. 2019. Increasing the Nutrient Content in a Mine Soil Through the Application of Technosol and Biochar and Grown with Brassica juncea L. *Waste and Biomass Valorization* 10: 103-119.
- Gadepalle VP, Ouki SK, Herwijnen RV, Hutchings T. 2007. Immobilization of Heavy Metals in Soil Using Natural and Waste Materials for Vegetation Establishment on Contaminated Sites. *Soil & Sediment Contamination* 16(2): 233-251.
- Galán E, Romero A. 2008. Contaminación de suelos por metales pesados. *Revista de la Sociedad Española de Mineralogía* 10: 48-60.
- Gao J, Yang H, Li B. 2016. Investigating the Roles of Dissolved Organic Matter on Arsenic Mobilization and Speciation in Environmental Water. *CLEAN - Soil, Air, Water* 44: 818-828.
- García I, Diez M, Martín F, Simón M, Dorronsoro C. 2009. Mobility of Arsenic and Heavy Metals in a Sandy-Loam Textured and Carbonated Soil. *Pedosphere* 19: 166-175.
- García-Rodeja GE, Macías F. 1986. Aplicación de técnicas de disolución selectiva al estudio de los componentes no cristalinos de una recuencía de suelos sobre granito en la Sierra de Ancares, Lugo, Galicia. *Anales de Edafología y Agrobiología* 45(3-4): 347-366.
- Ghose MK, Majee SR. 2000. Assessment of the impact on the air environment due to opencast coal mining - an Indian case study. *Atmospheric Environment* 34: 2791-2796.
- Gil A, Val-Caballero C, Macías F, Monterroso C. 1990. Influence of waste selection in the dump reclamation at Puentes Mine. In *Reclamation, Treatment and Utilization of Coal Mining Wastes*, Rainbow A (ed.). Elsevier: Rotterdam; 203-208.
- Giménez J, Martínez M, de Pablo J, Rovira M, Duro L. 2007. Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite. *Journal of hazardous materials* 141: 575-580.
- Goldberg S. 2002. Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals. *Soil Science Society of America Journal* 66: 413-421.
- Gräfe M, Sparks DL. 2006. Solid phase speciation of arsenic. In *Managing Arsenic in the Environment: From Soil to Human Health*, Naidu R, Smith E, Owens G, Bhattacharya P, Nadebaum P (eds.). CSIRO Publishing: Australia 2; 75-91.
- Gutián-Ojea F, Carballas T. 1976. *Técnicas de Análisis de Suelos* second Edition. Pico Sacro: Santiago de Compostela, Spain.

- Guzman JG, Lal R, Byrd S, Apfelbaum SI, Thompson RL. 2014. Carbon life cycle assessment for prairie as a crop in reclaimed mine land. *Land Degradation & Development* 27(4): 1196-1204.
- Han Y, Lee C, Chon C, Kwon JA, Park J, Shin Y, Lim D. 2018. Enhanced oxidation resistance of NaBH<sub>4</sub>-treated mackinawite (FeS): Application to Cr(VI) and As(III) removal. *Chemical Engineering Journal* 353: 890-899.
- Hargrove WL, Thomas GW. 1981. Extraction of Aluminum from Aluminum-Organic Matter Complexes. *Soil Science Society of America Journal* 45: 151-153.
- Hiemstra T, Van Riemsdijk WH. 1996. A Surface Structural Approach to Ion Adsorption: The Charge Distribution (CD) Model. *Journal of colloid and interface science* 179: 488-508.
- Howard J. 2017. *Anthropogenic Soils*. Springer International Publishing: Switzerland.
- Hughes MF, Beck BD, Chen Y, Lewis AS, Thomas DJ. 2011. Arsenic Exposure and Toxicology: A Historical Perspective. *Toxicological Sciences* 123: 305-332.
- Huot H, Simonnot MO, Watteau F, Marion P, Yvon J, De Donato P, Morel JL. 2014. Early transformation and transfer processes in a Technosol developing on iron industry deposits. *European Journal of Soil Science* 65: 470-484.
- Ibáñez JJ, Pérez-Gómez R, Oyonarte C, Brevik EC. 2015. Are There Arid Land Soils in Southwestern Europe? *Land Degradation & Development* 26: 853-862.
- 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*. 106.
- Jackson B, Miller WP. 2000. Effectiveness of Phosphate and Hydroxide for Desorption of Arsenic and Selenium Species from Iron Oxides. *Soil Science Society of America Journal* 64: 1616-1622.
- Jain CK, Ali I. 2000. Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques. *Water Research* 34: 4304-4312.
- Jang M, Hwang JS, Choi SI, Park JK. 2005. Remediation of arsenic-contaminated soils and washing effluents. *Chemosphere* 60: 344-354.
- Jin J, Zimmerman AR, Norton SB, Annable MD, Harris WG. 2016. Arsenic release from Floridan Aquifer rock during incubations simulating aquifer storage and recovery operations. *Science of The Total Environment* 551-552: 238-245.

- Kamprath EJ. 1970. Exchangeable aluminum as a criterion for liming leached mineral soils. *Soil Science Society of America Proceedings* 34: 252-254.
- Kapoor A, Viraraghavan T. 1998. Removal of heavy metals from aqueous solutions using immobilized fungal biomass in continuous mode. *Water Research* 32: 1968-1977.
- Karan SK, Samadder SR. 2016. Reduction of spatial distribution of risk factors for transportation of contaminants released by coal mining activities. *Journal of Environmental Management* 180: 280-290.
- Kharaka Y, Gunter W, Aggarwal P, Perkins E, Derbraal J. 1988. *SOLMINEQ. 88: A computer program for geochemical modeling of water-rock interactions* Department of the Interior, US Geological Survey: Menlo Park, California (USA).
- Kim H, Kim J, Choi J, Kwon EE, Baek K. 2019. Photo-induced redox coupling of dissolved organic matter and iron in biochars and soil system: Enhanced mobility of arsenic. *Science of The Total Environment* 689: 1037-1043.
- Kim M, Lee S, Kim J. 2020. Assessment of Fraction and Mobility of Arsenic in Soil Near the Mine Waste Dam. *Sustainability* 12(4): 1480.
- Kosmulski M. 2009. pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach. *Journal of Colloid and Interface Science* 337: 439-448.
- Kubová J, Matúš P, Bujdoš M, Medved' J. 2005. Influence of acid mining activity on release of aluminium to the environment. *Analytica Chimica Acta* 547: 119-125.
- Kumar C, Kumar P, Deshpande V, Badrinath S. 1994. Fugitive dust emission estimation and validation of air quality model in bauxite mines. In *Proceedings of International Conference on Environmental Issues in Minerals and Energy Industry*. New Delhi, India. 77-81.
- Kumar R, Patel M, Singh P, Bundschuh J, Pittman CU, Trakal L, Mohan D. 2019. Emerging technologies for arsenic removal from drinking water in rural and peri-urban areas: Methods, experience from, and options for Latin America. *Science of The Total Environment* 694: 133427.
- Lechner AM, Baumgartl T, Matthew P, Glenn V. 2014. The impact of underground longwall mining of prime agricultural land: a review and research agenda. *Land Degradation & Development* 27(6): 1650-1663.
- Lee M, Ahn Y, Pandi K, Jo HY, Choi J. 2020. Sorption of Bioavailable Arsenic on Clay and Iron Oxides Elevates the Soil Microbial Activity. *Water, Air, & Soil Pollution* 231: 1-10.

- Leguédois S, Séré G, Auclerc A, Cortet J, Huot H, Ouvrard S, Watteau F, Schwartz C, Morel JL. 2016. Modelling pedogenesis of Technosols. *Geoderma* 262: 199-212.
- Lin Z, Puls R. 2000. Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process. *Environmental Geology* 39: 753-759.
- Luxton TP, Eick MJ, Rimstidt DJ. 2008. The role of silicate in the adsorption/desorption of arsenite on goethite. *Chemical Geology* 252: 125-135.
- Macías F, Calvo de Anta R. 1992. Caractérisation pédogéochimique des sols de la Galice (NW Espagne) en relation avec la diversification lithologique. Mise en évidence d'un milieu de transition entre les domaines tempérés et subtropicaux humides. *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2, Mécanique, Physique, Chimie, Sciences de l'univers, Sciences de la Terre* 315: 1803-1810.
- Macías F, de Anta RC. 2008. *Niveles Genéricos de Referencia de Metales Pesados y otros Elementos Traza en Suelos de Galicia* 1ª Edición. Consellería de Medio Ambiente e Desenvolvemento Sostible. Xunta de Galicia.
- Macías F, Arbestain MC. 2010. Soil carbon sequestration in a changing global environment. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change* 15: 511-529.
- Maiti SK. 2013. *Ecorestoration of the Coalmine Degraded Lands* Springer Science & Business Media, India.
- Manning BA, Goldberg S. 1996. Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals. *Soil Science Society of America Journal* 60: 121-131.
- Marques ED, Sella SM, Bidone ED, Silva-Filho EV. 2010. Geochemical behavior and dissolved species control in acid sand pit lakes, Sepetiba sedimentary basin, Rio de Janeiro, SE - Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 30: 176-188.
- Martín-Moreno C, Martín Duque JF, Nicolau Ibarra JM, Hernando Rodríguez N, Sanz Santos MÁ, Sánchez Castillo L. 2013. Effects of topography and surface soil cover on erosion for mining reclamation: the experimental spoil heap at El Machorro mine (Central Spain). *Land Degradation & Development* 27(2): 145-159.
- Masto R, Sheik S, Nehru G, Selvi V, George J, Ram L. 2015. Assessment of environmental soil quality around Sonepur Bazari mine of Raniganj coalfield, India. *Solid Earth* 6 (3): 811-821.

- Masue Y, Loeppert RH, Kramer TA. 2007. Arsenate and arsenite adsorption and desorption behavior on coprecipitated aluminum: iron hydroxides. *Environmental Science & Technology* 41: 837-842.
- McCarthy TS. 2011. The impact of acid mine drainage in South Africa. *South African Journal of Science* 107: 01-07.
- Mench M, Bussiere S, Boisson J, Castaing E, Vangronsveld J, Ruttens A, De Koe T, Bleeker P, Assunção A, Manceau A. 2003. Progress in remediation and revegetation of the barren Jales gold mine spoil after in situ treatments. *Plant and Soil* 249: 187-202.
- Milder AI, Fernández-Santos B, Martínez-Ruiz C. 2013. Colonization patterns of woody species on lands mined for coal in Spain: Preliminary insights for forest expansion. *Land Degradation & Development* 24: 39-46.
- Millero F, Huang F, Zhu X, Liu X, Zhang J. 2001. Adsorption and desorption of phosphate on calcite and aragonite in seawater. *Aquatic Geochemistry* 7: 33-56.
- Miretzky P, Saralegui A, Cirelli AF. 2004. Aquatic macrophytes potential for the simultaneous removal of heavy metals (Buenos Aires, Argentina). *Chemosphere* 57: 997-1005.
- Monterroso C, Álvarez E, Macías F. 1994. Speciation and solubility control of Al and Fe in minesoil solutions. *Science of The Total Environment* 158: 31-43.
- Monterroso Martínez, C. 1995. *Caracterización de los procesos edafogeoquímicos en una escombrera de estériles de lignito en proceso de restauración ambiental (Tesis Doctoral)*, Universidade de Santiago de Compostela.
- Monterroso C, Macías F. 1998a. Drainage waters affected by pyrite oxidation in a coal mine in Galicia (NW Spain): Composition and mineral stability. *Science of The Total Environment* 216: 121-132.
- Monterroso C, Macías F. 1998b. Prediction of the acid generating potential of coal mining spoils. *International Journal of Surface Mining, Reclamation and Environment* 12: 5-9.
- 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 Degradation & Development* 9: 441-451.
- Monterroso C, Álvarez E, Fernández-Marcos ML, Macías F. 1999. Geochemistry of aluminium and iron in mine soils from As Pontes, Galicia (N.W. Spain). *Water, Air, and Soil Pollution* 110: 81-102.

- Moreno Jiménez, E. 2010, *Recuperación de suelos mineros contaminados con arsénico mediante fitotecnologías (Tesis Doctoral)*, Universidad Autónoma de Madrid.
- Moreno-Barriga F, Faz Á, Acosta JA, Soriano-Disla M, Martínez-Martínez S, Zornoza R. 2017. Use of *Piptatherum miliaceum* for the phytomanagement of biochar amended Technosols derived from pyritic tailings to enhance soil aggregation and reduce metal(loid) mobility. *Geoderma* 307: 159-171.
- Mukhopadhyay S, Hashim MA, Allen M, Sen Gupta B. 2015. Arsenic removal from soil with high iron content using a natural surfactant and phosphate. *International Journal of Environmental Science and Technology* 12: 617-632.
- Navarro-Cano JA, Goberna-Estellés M, González-Barberá G, Castillo VM, Verdú M. 2017. *Restauración Ecológica en Ambientes Semiáridos: Recuperar las Interacciones Biológicas y las Funciones Ecosistémicas* 1ª Edition. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIF): Madrid.
- Nogueirol RC, Monteiro FA, Gratão PL, Borgo L, Azevedo RA. 2015. Tropical soils with high aluminum concentrations cause oxidative stress in two tomato genotypes. *Environmental Monitoring and Assessment* 187: 1-16.
- Nriagu JO, Bhattacharya P, Mukherjee AB, Bundschuh J, Zevenhoven R, Loeppert RH. 2007. Arsenic in soil and groundwater: an overview. *Trace Metals and other Contaminants in the Environment* 9: 3-60.
- Núñez-Delgado A, Fernández-Sanjurjo MJ, Álvarez-Rodríguez E, Cutillas-Barreiro L, Nóvoa-Muñoz J, Arias-Estévez M. 2015. Cr (VI) sorption/desorption on pine sawdust and oak wood ash. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 12: 8849-8860.
- O'Reilly J, Watts M, Shaw R, Marcilla A, Ward N. 2010. Arsenic contamination of natural waters in San Juan and La Pampa, Argentina. *Environmental Geochemistry and Health* 32: 491-515.
- Okolo CC, Oyedotun TDT, Akamigbo FOR. 2018. Open cast mining: threat to water quality in rural community of Enyigba in south-eastern Nigeria. *Applied Water Science* 8(7): 204.
- Olsen S, Sommers L. 1982. Phosphorus. In *Methods of soil analysis, part 2. Chemical and microbiological properties*, A. L. Page (ed.). American Society of Agronomy, Soil Science Society of America: Madison, Wisconsin 24; 403-430.

- OMS (Organización Mundial de la Salud) [página web, consultada en 2020]. Disponible en [https://www.who.int/ipcs/assessment/public\\_health/arsenic/es/](https://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/arsenic/es/)
- Onken B, Hossner L. 1996. Determination of arsenic species in soil solution under flooded conditions. *Soil Science Society of America Journal* 60: 1385-1392.
- Orion. 1983. *Manual Instruction and Fluoride Electrode*: Cambridge, Massachusetts, USA.
- Oyarzun R, Higuera P, Lillo J. 2011. *Minería ambiental: Una introducción a los impactos y su remediación* Ediciones GEMM-Aula2punto.net.
- Pallavicini Y, Alday JG, Martínez-Ruiz C. 2015. Factors Affecting Herbaceous Richness and Biomass Accumulation Patterns of Reclaimed Coal Mines. *Land Degradation & Development* 26: 211-217.
- Peech M, Alexander LT, Dean LA, Reed JF. 1947. *Methods of soil analysis for soil-fertility investigations* U.S. Dept. of Agriculture: Washington, D.C.
- Pigna M, Krishnamurti GSR, Violante A. 2006. Kinetics of Arsenate Sorption-Desorption from Metal Oxides. *Soil Science Society of America Journal* 70: 2017-2027.
- Quazi S, Sarkar D, Datta R. 2011. Changes in arsenic fractionation, bioaccessibility and speciation in organo-arsenical pesticide amended soils as a function of soil aging. *Chemosphere* 84: 1563-1571.
- Quintáns-Fondo A, Ferreira-Coelho G, Paradelo-Núñez R, Nóvoa-Muñoz JC, Arias-Estévez M, Fernández-Sanjurjo MJ, Álvarez-Rodríguez E, Núñez-Delgado A. 2016. F sorption/desorption on two soils and on different by-products and waste materials. *Environmental Science and Pollution Research* 23: 14676-14685.
- Redgwell C. 1992. Abandonment and Reclamation Obligations in the United Kingdom. *Journal of Energy & Natural Resources Law* 10: 59-86.
- Redman AD, Macalady DL, Ahmann D. 2002. Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite. *Environmental Science & Technology* 36: 2889-2896.
- Rodríguez XA. 1995. La minería en Galicia: Análisis económico-cuantitativo. *Working Paper Series Economic Development* 5: 1-16.
- Rokia S, Séré G, Schwartz C, Deeb M, Fournier F, Nehls T, Damas O, Vidal-Beaudet L. 2014. Modelling agronomic properties of Technosols constructed with urban wastes. *Waste Management* 34: 2155-2162.
- Romar-Gasalla A, Santás-Miguel V, Nóvoa-Muñoz JC, Arias-Estévez M, Álvarez-Rodríguez E, Núñez-Delgado A, Fernández-Sanjurjo MJ. 2018. Chromium and fluoride

- sorption/desorption on un-amended and waste-amended forest and vineyard soils and pyritic material. *Journal of Environmental Management* 222: 3-11.
- Rubinos DA, Iglesias L, Díaz-Fierros F, Barral MT. 2011. Interacting effect of pH, phosphate and time on the release of arsenic from polluted river sediments (Anllóns River, Spain). *Aquatic Geochemistry* 17: 281-306.
- Saada A, Breeze D, Crouzet C, Cornu S, Baranger P. 2003. Adsorption of arsenic (V) on kaolinite and on kaolinite–humic acid complexes: Role of humic acid nitrogen groups. *Chemosphere* 51: 757-763.
- Santos ES, Abreu MM, Macías F. 2019. Rehabilitation of mining areas through integrated biotechnological approach: Technosols derived from organic/inorganic wastes and autochthonous plant development. *Chemosphere* 224: 765-775.
- Sarkar A, Paul B. 2016. The global menace of arsenic and its conventional remediation - A critical review. *Chemosphere* 158: 37-49.
- Seastedt TR, Hobbs RJ, Suding KN. 2008. Management of novel ecosystems: are novel approaches required? *Frontiers in Ecology and the Environment* 6: 547-553.
- Seco-Reigosa N, Cutillas-Barreiro L, Nóvoa-Muñoz JC, Arias-Estévez M, Fernández-Sanjurjo MJ, Álvarez-Rodríguez E, Núñez-Delgado A. 2014. Mixtures including wastes from the mussel shell processing industry: retention of arsenic, chromium and mercury. *Journal of Cleaner Production* 84: 680-690.
- Seoane S, Leiros MC. 1997. Weathering processes under various moisture conditions in a lignite mine spoil from as pontes (N.W. Spain). *Water, Air, and Soil Pollution* 96: 347-366.
- Signes-Pastor A, Burló F, Mitra K, Carbonell-Barrachina AA. 2007. Arsenic biogeochemistry as affected by phosphorus fertilizer addition, redox potential and pH in a west Bengal (India) soil. *Geoderma* 137: 504-510.
- Simpson SL, Vardanega CR, Jarolimek C, Jolley DF, Angel BM, Mosley LM. 2014. Metal speciation and potential bioavailability changes during discharge and neutralisation of acidic drainage water. *Chemosphere* 103: 172-180.
- Sivertun Å, Prange L. 2003. Non-point source critical area analysis in the Gisselö watershed using GIS. *Environmental Modelling & Software* 18: 887-898.

- Slukovskaya MV, Kremenetskaya IP, Drogobuzhskaya SV, Ivanova LA, Mosendz IA, Novikov AI. 2018. Serpentine Mining Wastes-Materials for Soil Rehabilitation in Cu-Ni Polluted Wastelands. *Soil Science* 183: 141-149.
- Smith ERG, Naidu R, Alston A. 1998. *Arsenic in the soil environment (Doctoral Dissertation)* Academic Press.
- Soil Survey Staff. 1999. *Soil Taxonomy A Basic System of Soil Classification for Making and Interpreting Soil Surveys* 2nd Edition. USDA Natural Resources Conservation Services: Washington, D.C. (USA).
- Stazi SR, Marabottini R, Papp R, Moscatelli MC. 2015. Arsenic in soil: availability and interactions with soil microorganisms. *Heavy Metal Contamination of Soils* 44: 113-126.
- Suárez-Ruiz I, Crelling JC. 2008. *Applied Coal Petrology: The Role of Petrology in Coal Utilization* Academic Press, Elsevier.
- Urrutia, M.M. 1990. *Procesos ácido-base en suelos de la provincia de La Coruña (Tesis Doctoral)*. Universidade de Santiago de Compostela.
- Val C, García-Olaizola A, Gil A. 1988. Restauración de la escombrera de la Mina de Puentes. *VIII Congreso Internacional de Minería y Metalurgia*. Oviedo, España.
- Val C, Gil A. 1994. Metodología para monitorear la recuperación de tierras de vertederos de minería. *Conferencia internacional de recuperación de tierras y drenaje de minas y tercera conferencia internacional sobre la reducción del drenaje ácido: procedimientos. Volumen 3: Recuperación y revegetación - SP 06C-94*. Pittsburgh, PA (United States).
- Vega FA, Covelo EF, Andrade ML. 2009. Effects of sewage sludge and barley straw treatment on the sorption and retention of Cu, Cd and Pb by coppermine Anthropic Regosols. *Journal of Hazardous Materials* 169: 36-45.
- Vergnes A, Blouin M, Muratet A, Lerch TZ, Mendez-Millan M, Rouelle-Castrec M, Dubs F. 2017. Initial conditions during Technosol implementation shape earthworms and ants diversity. *Landscape and Urban Planning* 159: 32-41.
- Wang S, Mulligan CN. 2006a. Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater. *Environmental Geochemistry and Health* 28: 197-214.
- Wang S, Mulligan CN. 2006b. Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution. *Science of The Total Environment* 366: 701-721.
- Wang S, Mulligan CN. 2009. Arsenic mobilization from mine tailings in the presence of a biosurfactant. *Applied Geochemistry* 24: 928-935.

- Wauchope R. 1983. Uptake, translocation and phytotoxicity of arsenic in plants. *Arsenic: Industrial, Biomedical, Environmental Perspectives. Arsenic Symposium*. 348-374.
- Werner P, Jordan W, Gilpin M, Aber J. 1999. Reflections on “mechanistic” experiments in ecological restoration. In *Restoration Ecology: A Synthetic Approach to Ecological Research*, Jordan W, Gilpin M, Aber J.(eds). Cambridge University Press; UK; 321-328.
- World Energy Council. [página web, consultado en 2020]. Disponible en <https://www.worldenergy.org>
- Zhang H, Selim HM. 2008. Reaction and Transport of Arsenic in Soils: Equilibrium and Kinetic Modeling. *Advances in Agronomy* 98: 45-115.

