

METALES EXTRAIBLES (Cu, Co, Ni, Zn Y Mn) EN MATERIALES ESTERILES DE MINAS DE LIGNITO DE GALICIA

S. Seoane, M.^a V. González, F. Gil, M.^a C. Leirós y F. Guitián Ojea

*Departamento de Edafología y Química Agrícola, Facultad de Farmacia,
Universidad de Santiago de Compostela*

RESUMEN

Se estudian los niveles de Cu, Co, Ni, Zn y Mn extraibles con Ac. acético y acetato amónico en estériles de minas de lignito de Galicia (Meirama y As Pontes, La Coruña). Todos los estériles se caracterizan por presentar altos y variables contenidos de todos los metales estando los mismos muy correlacionados entre sí. Se calcula la capacidad de retención de metales de cada estéril en función de los valores de Fe y Mn extraídos con oxálico-oxalato y de los valores de metales pesados actualmente presentes. Exceptuando uno de los materiales de As Pontes, los demás estériles presentan alta capacidad de dispersión lo que supone un alto riesgo de contaminación.

Palabras clave: Metales pesados. Suelos de minas. Contaminación de suelos.

SUMMARY

EXTRACTABLE METALS (Cu, Co, Ni, Zn and Mn) IN SPOILS FROM LIGNITE MINES AT GALICIA

HAc- and NH₄Ac-extractable Cu, Co, Ni, Zn and Mn were determined in spoils from lignite mines at Meirama and As Pontes (Galicia, NW Spain). All spoils had high, variable concentrations of these metals, that were strongly correlated. The capacity for metal retention of each spoil was calculated from determinations of oxalic-oxalate-extractable Fe and Mn and from the concentrations of heavy metals currently present. Except for one of the As Pontes spoils, all displayed high dispersion capacity, and are accordingly assumed to present a high of pollution risk.

Key words: Heavy metals. Mine soils. Soil pollution.

INTRODUCCION

Los materiales estériles de minas de lignito contienen, generalmente, cantidades importantes de sulfuros tales como piritita y marcasita que llevan asociados metales pesados (Cu, Co, Ni, Zn, etc., Dixon *et al.*, 1982). Estos elementos también pueden encontrarse, debido a sustituciones

isomórficas, en los minerales ferromagnesianos de las rocas pizarrosas que suelen acompañar a las formaciones de lignito (Pulford *et al.*, 1983). En ambos casos, los metales pesados pueden ser liberados en forma iónica, a través de los procesos de acidificación que normalmente sufren los estériles como consecuencia de la oxidación de la piritita (Harrier y Ritchie, 1982). Altos niveles en forma iónica de estos elementos en suelos de minas suponen: a) Una difícil implantación de una vegetación estable, ya que esos niveles pueden ser tóxicos para la mayor parte de las plantas, y b) Un riesgo de contaminación de las aguas y suelos cercanos por su posibilidad de lavado (Wangen y Jones, 1984; Asami, 1988; Kelley y Tuovinen, 1988, entre otros).

En Galicia existen dos grandes explotaciones de lignito a cielo abierto (Meirama y As Pontes, ambas en la provincia de La Coruña) que generan actualmente grandes cantidades

de materiales estériles que, por imperativos legales y estéticos, deben ser transformados en suelos productivos. La transformación de un estéril en un suelo exige una serie de cambios físicos, químicos y bioquímicos (Sopper y Seaker, 1983) siendo el nivel de metales pesados uno de los parámetros claves a la hora de la revegetación (Smith y Sobek, 1978).

En el presente trabajo se estudian los niveles de los metales Cu, Co, Ni, Zn y Mn presentes en cuatro materiales estériles de las dos explotaciones citadas, la posibilidad de que dichos elementos aparezcan en forma cambiante, es decir, fácilmente asimilables por las plantas, y la capacidad que tienen los estériles para frenar la dispersión de estos elementos en el caso de que fuesen movilizados por las aguas de drenaje. De esta manera se abordan los dos problemas anteriormente citados que se producen por la presencia de metales pesados en los estériles de suelos de minas.

MATERIAL Y METODOS

Se estudiaron 4 materiales estériles de minas de lignito, 2 de ellos, M1 (granito alterado) y M2 (mezcla de arcilla con granitos y esquistos alterados) de la mina de Meirama; los otros dos, P1 (pizarras troceadas) y P2 (arcillas caoliníticas con restos de lignitos) de la de As Pontes. En la Tabla 1 se resumen algunas de las características de los estériles, determinadas según Guitián y Carballas (1976), los cuales fueron descritos con detalle anteriormente (Leirós *et al.*, 1989). Destaca el bajo valor de

pH del material P2, la ausencia de S-piritita en los materiales de Meirama, la elevada acidez valorable del material P2 y la alta acidez residual del material P1.

En M1 y M2 se utilizaron, en cada caso, 16 muestras complejas, cada una de ellas resultado de la unión en el campo de 5 submuestras tomadas al azar. Para los materiales P1 y P2 el número de muestras complejas fué de 32 en cada caso. En todas las ocasiones se muestreó la capa 0-10 cm de profundidad del mate-

TABLA 1

Características de los materiales estériles empleados.

	P1	P2	M1	M2
pH en agua	3.54 ^a	2.12 ^a	5.94 ^b	4.57 ^b
pH en KCl 0.1 N	3.32 ^a	1.83 ^a	4.34 ^b	4.04 ^b
Textura	f a	f	f a	f a
% Arena	70 ^c	45 ^c	56 ^c	59 ^c
% Arcilla	12 ^c	26 ^c	12 ^c	20 ^c
% C orgánico	3.42 ^a	12.12 ^a	0.19 ^b	0.64 ^b
% N total	0.09 ^a	0.26 ^a	0.03 ^b	0.01 ^b
% S-pirita	1.50*	2.30*	0.00*	0.00*
CIC efectiva cmol _C kg ⁻¹	2.55 ^d	27.46 ^d	6.94 ^c	4.34 ^c
Acidez valorable cmol _C kg ⁻¹	10.60 ^d	80.30 ^d	2.80 ^c	3.00 ^c
Acidez residual cmol _C kg ⁻¹	62.40 ^d	9.70 ^d	0.00 ^c	0.00 ^c
% Fe ₂ O ₃ oxálico-oxalato	1.37 ^c	2.06 ^c	0.40 ^c	0.13 ^c
% MnO ₂ oxálico-oxalato	0.026 ^c	0.002 ^c	0.025 ^c	0.004 ^c

a, media de 32 valores individuales.

b, media de 16 valores individuales.

c, media de 4 valores individuales.

d, media de 8 valores individuales.

*, valor estimado a partir de la fórmula de Willet y Bech (Leirós *et al.*, 1989).

rial estéril recientemente dispuesto en las plataformas de recuperación.

De los diferentes extractantes de metales pesados citados en la bibliografía se eligió el ácido acético (AcH) 0.5 N con el fin de evaluar las formas adsorbidas y débilmente complejadas, y el acetato amónico (AcNH₄) IN pH = 7 para evaluar las formas cambiables (John y van

Laerhoven, 1972; Jarvis, 1984; Jahiruddin *et al.*, 1986; Mathur y Levesque, 1988). En ambos casos la extracción se realizó considerando una relación suelo: extractante 1:40 y un tiempo de contacto de 1 hora. Los elementos Cu, Co, Ni, Zn y Mn se determinaron mediante absorción atómica.

RESULTADOS

En la Tabla 2 se presentan los valores medios de los elementos Cu, Co, Ni, Zn y Mn extraídos con ambos extractantes. A continuación se analizan brevemente estos resultados.

Extracción AcH: Para muchos investigadores el AcH diluido extrae las formas fuertemente adsorbidas y débilmente complejadas de los metales pesados, que constituyen el "pool" de las formas movilizables.

TABLA 2

Valores medios y desviación típica de metales pesados extraídos con AcH y AcNH₄ (pH = 7) expresados en mg del elemento en 100 g de estéril.

Extracción AcH 0.5 N	Cu	Co	Ni	Zn	Mn
P1	1.38 ± 0.51	1.17 ± 0.20	2.30 ± 0.45	9.86 ± 7.20	15.64 ± 6.22
P2	0.75 ± 0.24	0.76 ± 0.40	0.75 ± 0.49	2.24 ± 1.71	2.10 ± 0.56
M1	0.55 ± 0.54	0.56 ± 0.08	0.24 ± 0.06	11.27 ± 7.54	6.10 ± 0.67
M2	0.39 ± 0.17	0.60 ± 0.28	0.56 ± 0.66	5.80 ± 13.79	2.64 ± 0.37

Extracción AcNH ₄ pH 7	Cu	Co	Ni	Zn	Mn
P1	0.32 ± 0.15	0.60 ± 0.14	1.54 ± 1.50	1.54 ± 0.66	12.91 ± 5.96
P2	0.13 ± 0.06	0.23 ± 0.20	0.31 ± 0.32	0.66 ± 0.65	0.27 ± 0.64
M1	0.10 ± 0.02	0.09 ± 0.04	0.19 ± 0.03	0.30 ± 0.18	1.79 ± 0.42
M2	0.18 ± 0.07	0.21 ± 0.17	0.36 ± 0.42	0.52 ± 0.57	1.23 ± 0.33

El núm. de muestras analizadas en cada extracción fue 32 para los materiales P1 y P2 y 16 para M1 y M2.

Cobre: Por término medio se extrae en mayor cantidad en P1. Los menores valores medios se presentan en ambos materiales de Meirama (M1 y M2). El coeficiente de variación (desviación × 100/media) es del 98% para M1 y oscila entre 32-43% para los otros tres materiales estériles.

Cobalto: P2, M1 y M2 presentan valores medios similares y claramente inferiores al presentado por P1. La variabilidad entre muestras es del 15% para P1 y M1 y alrededor del 50% para los otros dos materiales.

Niquel: Destaca el alto valor medio de P1, muy superior al de los

otros tres estériles. El coeficiente de variación es del 20% para P1 y M1, 65% para P2 y del 12% para M2.

Zinc: Elemento con una alta variabilidad en los 4 materiales (coeficiente de variación superior al 70%) destacando el material M2 en el que el coeficiente de variación supera el 240%. El contenido medio más elevado se presenta en el material M1 y el más bajo en el P2.

Manganeso: Destaca claramente P1 con valores medios muy superiores a los de los otros tres materiales. La variabilidad dentro de

cada muestra es del 40% en P1 y P2 y del 10% para las muestras de Meirama.

Si se comparan nuestros resultados con los bibliográficos (Tabla 3), los valores obtenidos por nosotros entran dentro del rango citado para suelos naturales de USA. En relación a los niveles de los suelos naturales gallegos, los niveles son similares en lo que respecta al Cu y Mn y claramente superiores en los estériles los niveles de Co, Zn (exceptuando P2) y Ni (excepto M1). Finalmente, en lo que respecta a los datos de los estériles de minas de lignito, los de las minas gallegas muestran altos valores de Co, Ni y Zn.

Si se tiene en cuenta los valores máximos admisibles (Tabla 4) que pueden poseer los suelos en función de su CIC efectiva (U. S. Environmental Protection Agency, 1977) se encuentra que P1 es el estéril más saturado en metales (rebaso la cantidad admisible de Zn y está entre el 50-30% de su capacidad máxima

para Ni y Cu). Los otros tres estériles presentan muy bajos valores, aunque M1 y M2 tienen medianamente saturada su capacidad de recibir Zn (alrededor del 60%).

Extracción $AcNH_4$: La disolución IN a pH = 7 se utiliza normalmente (Jarvis, 1984; Mathur y Levesque, 1988) para la evaluación de las formas cambiables de cationes de metales pesados, de igual forma que se utiliza para la evaluación de los cationes cambiables alcalino y alcalino-térreos. En la Tabla 2 se indican los resultados obtenidos.

Cobre: Los materiales P2, M1 y M2 presentan valores medios similares y claramente inferiores a los de P1. Los coeficientes de variación oscilan entre el 16 y el 56%.

Cobalto: Destacan los altos valores de P1 y los muy bajos de M1, mientras que P2 y M2 presentan valores medios similares. Los coeficientes de variación están alrededor del 80% para P2 y M2, muy superiores

TABLA 3

Intervalos de valores de metales extraídos con ácido diluido en suelos naturales de diferente origen y en suelos sobre estériles de minas de lignito. (mg en 100 g).

	Cu	Co	Ni	Zn	Mn
Suelos naturales USA					
(1)	0.2 - 10.0	0.1 - 4.0	0.50 - 50.00	1.0 - 30.0	—
Suelos naturales Galicia (2)	0.1 - 3.2	0.0 - 0.1	0.05 - 0.32	0.5 - 2.8	1.1 - 14.6
Suelos sobre estériles de minas de lignito(3)	0.3 - 0.8	0.0 - 0.4	0.00 - 0.40	0.1 - 1.0	0.9 - 6.3

(1) Datos tomados de Seaker y Sopper, 1983.

(2) Datos tomados de Martínez Fernández, 1965 (Cu); Graña Gómez, 1989 (Co); Carballas Fernández, 1963 (Ni); Andrade Couce, 1974 (Zn) y Graña Gómez, 1989 (Mn).

(3) Kimber *et al.*, 1972; Pulford *et al.*, 1983; Seaker y Sopper, 1983.

TABLA 4

Contenidos actuales, valores máximos permisibles y % de saturación de los estériles en Cu, Ni y Zn en función de la CIC efectiva del estéril (U. S. Environmental Protection Agency, 1977).

	Cu			Ni			Zn		
	Actual	Máximo	%	Actual	Máximo	%	Actual	Máximo	%
P1	41	140	29	69	140	49	296	280	>100
P2	22	560	4	22	560	4	67	1120	6
M1	17	280	6	7	280	3	351	560	63
M2	12	140	8	17	140	12	174	280	62

a los encontrados para los otros dos materiales.

Níquel: Con respecto a este elemento, el comportamiento de los estériles es similar al del Co: altos valores medios de P1, valores medios similares en P2 y M2 y valores medios claramente inferiores en M1. El coeficiente de variación es inferior al 40% en P1 y M1 y superior al 100% en P2 y M2.

Zinc: De nuevo P1 presenta los mayores contenidos y M1 los más

bajos. La variabilidad es muy alta, próxima al 100% en P2 y M2.

Manganeso: Mientras que P2, M1 y M2 presentan un valor medio muy próximo, P1 presenta un elevado contenido en este elemento. El coeficiente de variación oscila entre el 25 y el 66%.

En resumen, y para ambos extractantes, hay que destacar los elevados niveles que de todos los elementos presenta el material P1 así como la elevada variabilidad de las muestras.

DISCUSION

Tal como indica Laville-Timsit (1987) los riesgos de polución por metales pesados deben definirse en términos tanto de "cantidad de elemento movilizable" como de "riesgo de dispersión del elemento". Por ello, se establece la discusión de los resultados considerando, en primer lugar, las asociaciones que se presentan en los cuatro materiales entre los distintos elementos, que indica

su posibilidad de liberación o pérdida conjunta. En segundo lugar, se estudia la posibilidad de liberación del elemento, medida como relación entre formas cambiables y formas fuertemente adsorbidas. Finalmente, se discute la capacidad que tienen los estériles para frenar la contaminación de las aguas por los metales pesados que los mismos estériles podrían generar.

TABLA 5

Correlaciones entre los contenidos de los distintos elementos extraídos.

P1				P2				M1				M2							
<i>Extracción AcH</i>																			
	Cu	Co	Ni	Zn		Cu	Co	Ni	Zn		Cu	Co	Ni	Zn		Cu	Co	Ni	Zn
Cu	—				Cu	—				Cu	—				Cu	—			
Co	ns	—			Co	0.61 ^a	—			Co	ns	—			Co	0.69 ^b	—		
Ni	ns	0.53 ^b	—		Ni	0.66 ^a	0.81 ^a	—		Ni	ns	ns	—		Ni	0.70 ^b	0.88 ^a	—	
Zn	0.36 ^c	ns	ns	—	Zn	ns	0.44 ^b	ns	—	Zn	ns	ns	ns	—	Zn	ns	ns	ns	—
Mn	ns	0.55 ^a	0.53 ^b	ns	Mn	0.41 ^c	0.46 ^b	0.53 ^b	ns	Mn	ns	ns	ns	ns	Mn	ns	ns	ns	ns
<i>Extracción AcNH₄ pH = 7</i>																			
	Cu	Co	Ni	Zn		Cu	Co	Ni	Zn		Cu	Co	Ni	Zn		Cu	Co	Ni	Zn
Cu	—				Cu	—				Cu	—				Cu	—			
Co	0.37 ^c	—			Co	ns	—			Co	0.65 ^b	—			Co	ns	—		
Ni	ns	0.46 ^b	—		Ni	ns	ns	—		Ni	0.66 ^b	ns	—		Ni	0.58 ^b	0.98 ^a	—	
Zn	0.58 ^a	0.60 ^a	ns	—	Zn	0.34 ^c	0.80 ^a	0.68 ^a	—	Zn	ns	ns	ns	—	Zn	ns	0.98 ^a	0.99 ^a	—
Mn	ns	0.65 ^a	0.53 ^b	0.36 ^c	Mn	ns	0.66 ^a	0.78 ^a	0.96 ^a	Mn	0.78 ^a	0.82 ^a	ns	ns	Mn	ns	ns	ns	ns

ns: correlación no significativa; a, correlación significativa al 0.1%; b, al 1%; c, al 5%.

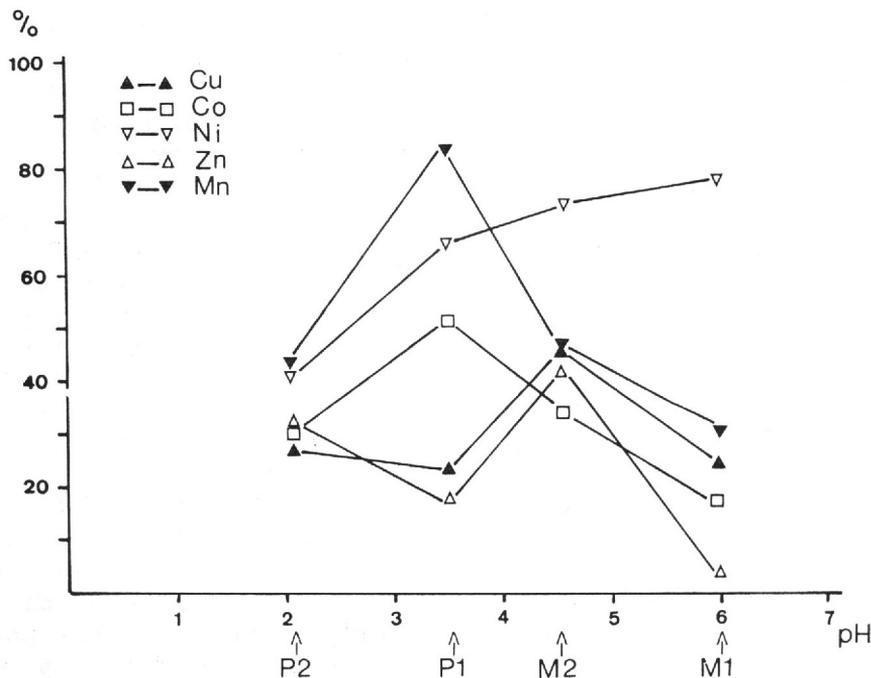


FIGURA 1.—Relación entre el % de formas cambiables sobre el total de formas adsorbidas y el valor de pH del estéril para los 5 elementos estudiados.

En lo que respecta al primero de los puntos, en la Tabla 5 se presentan para cada material y tipo de extractante los valores del coeficiente de correlación lineal entre las cantidades extraídas de los distintos elementos. En general, los elementos extraídos con AcNH_4 presentan una mayor correlación entre sí que los extraídos con AcH , lo que indica una mayor especificidad de extracción en el primero de los casos. En líneas generales, en los materiales de As Pontes el Mn es quien presenta un mayor número de correlaciones estadísticamente significativas, apareciendo siempre asociado al Co, Ni y Zn. En los materiales de Meirama, Mn, Cu y Co aparecen altamente correlacionados en M1, y en M2, Zn, Ni y Co, con coeficientes de

correlación, en este último caso, de prácticamente la unidad.

Una estimación de la posibilidad de liberación de los elementos es la relación existente entre las formas extraídas con AcNH_4 y las extraídas con AcH , es decir, el % de formas cambiables (y por lo tanto, potencialmente movilizables al estar en equilibrio con las formas solubles) frente al total de formas adsorbidas. Una representación de los valores medios obtenidos para los 4 materiales y para cada uno de los elementos aparece en la figura 1, en donde se han enfrentado dichos valores medios con el correspondiente pH en agua de los estériles. Puede observarse que si se exceptúa el Ni, los elementos presentan un máximo de la proporción de formas extraídas

con AcNH_4 a valores de pH intermedios, disminuyendo dicha relación en los estériles de pH extremos (M1 y P2). Para el Mn y Co, el valor máximo se presenta en el material P1 (pH 3,54) mientras que para el Cu y el Zn la máxima proporción de formas cambiables se produce en el material M2 (pH 4,57).

Desde el punto de vista de la química de estos elementos, bajos valores de pH deben generar altas proporciones de estos elementos en formas cambiables (Wedepohl, 1978; Harmsen y Vlek, 1985; Jahiruddin *et al.*, 1986). La baja proporción de dichas formas que presentan los materiales más ácidos aquí estudiados debe atribuirse al lavado de las formas más lábiles. Por tanto, la gráfica 1 indica que al acidificarse el estéril Zn y Cu podrán pasar más pronto a las aguas de drenaje que Co y Mn. El comportamiento del Ni hace suponer que su paso a formas solubles empieza a producirse a valores de pH más elevados que los aquí presentes, lo que está de acuerdo con lo indicado por diversos investigadores (Anderson y Christensen, 1988, Bruemmer *et al.*, 1988).

En cuanto a la posibilidad de dispersión de los metales pesados hay que considerar que los efluentes de los estériles (responsables básicos de la dispersión) antes de pasar a los cursos de agua de la zona tienen que atravesar, normalmente, amplias extensiones de material estéril. Es fundamental, por tanto, conocer la capacidad que poseen los propios estériles para retener los metales que ellos mismos podrían liberar. Hay autores que estudian esta capacidad mediante experiencias dinámicas (Pulford *et al.*, 1983; Wangen y Jones, 1984) pero también se puede hacer una estimación de la misma a través de los contenidos en óxidos de hierro y manganeso de cada estéril ya que son ambos, por sus propiedades adsorbentes y precipitantes, los principales agentes capaces de frenar la movilidad de los metales pesados (Robinson, 1981; Jarvis, 1984; Harmsen y Vlek, 1985; King, 1988). Para evaluar esta capacidad en los estériles se han considerado valores medios citados en la bibliografía de cobre, cobalto, níquel y zinc en concreciones y coprecipitados de hierro y manganeso (Wedepohl, 1978; Robinson, 1981;

TABLA 6

Capacidad anti-dispersión de metales pesados calculada como número de veces que cada estéril podría inmovilizar un contenido de elementos similar al que posee actualmente.

	Cu	Co	Ni	Zn
P1	211	232	383	280
P2	574	525	1736	1817
M1	160	146	1105	74
M2	72	43	151	46

Jarvis, 1984), el contenido en óxidos de cada uno de los estériles y los valores de metales pesados extraídos con AcH. Con estos datos se ha evaluado el número de veces que cada estéril podría inmovilizar un contenido de elementos similar al que actualmente poseen (Tabla 6). Los resultados nos indican

que el estéril P2 es, en todos los casos, el material que presenta una mayor capacidad potencial para impedir la dispersión de metales pesados, mientras que el estéril M2 se podría saturar muy pronto y convertirse en un foco potencial de liberación de metales pesados a las aguas de drenaje.

CONCLUSIONES

Los estériles de las minas de lignito de Galicia se caracterizan por presentar contenidos altos y extraordinariamente variables de los metales Cu, Co, Ni, Zn y Mn. En general, las formas cambiables aparecen más fuertemente correlacionadas entre sí que las formas adsorbidas.

La variación de la relación formas cambiables/formas totales adsorbidas en función del pH del estéril indica que los materiales más ácidos han

perdido ya una gran cantidad de formas cambiables.

La capacidad de los estériles para frenar la dispersión de los metales que ellos mismos podrían generar, y que es función de sus contenidos en óxidos de Fe y Mn, es elevada en los materiales P2 y muy baja en M2, material en el que el riesgo de dispersión de metales pesados es, por lo tanto, elevado.

BIBLIOGRAFIA

- ANDERSON, P. R. and CHRISTENSEN, T. H., 1988. Distribution coefficients of Cd, Co, Ni and Zn in soils. *J. Soil Sci.*, 39: 15-22.
- ANDRADE COUCE, M.^a L., 1974. Zinc en suelos naturales y rocas de la provincia de La Coruña. Tesis Doctoral, Universidad de Santiago.
- ASAMI, T., 1979. Soil pollution by metals from mining and smelting activities. *Chemistry and Biology of Solid Waste*. W. Salomons and U. Förstner (Eds.), 143-169. Springer Verlag, Tokio.
- BRUEMMER, G. W., GERTH, J. and TILLER, K. G., 1988. Reaction kinetics of the adsorption and desorption of Ni, Zn and Cd by goethite. 1. Adsorption and diffusion of metals. *J. Soil Sci.*, 39: 37-52.
- CARBALLAS FERNANDEZ, T., 1963. Níquel en los suelos de la provincia de La Coruña. Tesis Doctoral, Universidad de Santiago.
- DIXON, J. B., HOSSHER, L. R., SENKAYI, A. L. and EGASHIRA, K., 1982. Mineralogical properties of lignite overburden as they related to mine spoil reclamation. *Acid Sulphate weathering*. J. A. Kittrick *et al.* (Eds.), 169-172. SSSA, Madison.
- GRAÑA GOMEZ, M.^a J., 1989. Contribución al estudio geoquímico del cobalto en suelos y plantas de la provincia de Lugo. Tesis Doctoral, Universidad de Santiago.

- GUITIAN OJEA, F. y CARBALLAS FERNANDEZ, T., 1976. Técnicas de análisis de suelos. Ed. Pico Sacro, Santiago de Compostela.
- HARMSSEN, H. E. and VLEK, P. L. G., 1985. The chemistry of micronutrients in soil. *Micronutrients in Tropical Food Crop Production*. P. L. G. Vlek (Ed.), 1-42, Martinus Nijhoff, Dordrecht.
- HARRIER, J. R. and RITCHIE, A. I. M., 1982. Pyritic oxidation in mine wastes: Its incidence, its impact on water quality and its control. Prediction in water quality. E. M. O'Loughlin and P. Cullen (Eds.), 347-377. Australian Academy of Science, Melbourne.
- JAHIRUDDIN, M., CHAMBERS, B. J., LIVESEY, N. T. and CRESSER, M. S., 1986. Effect of liming on extractable Zn, Cu, Fe and Mn in selected Scottish soils. *J. Soil Sci.*, 37: 603-615.
- JARVIS, S. C., 1984. The association of cobalt with easily reducible manganese in some acidic permanent grassland soils. *J. Soil Sci.*, 35: 431-438.
- JOHN, M. K. and VAN LAERHOVEN, C. J., 1972. Factors affecting plant uptake and phytotoxicity of cadmium added to soils. *Environ. Sci. Tech.*, 6: 1005-1009.
- KELLEY, B. C. and TUOVINEN, O. H., 1988. Microbiological oxidations of minerals in mine tailings. *Chemistry and Biology of Solid Waste: Dredged material and mine tailings*. W. Salomons and U. Förstner (Eds.), 33-53. Springer Verlag, Berlin.
- KIMBER, A. J., PULFORD, I. D. and DUNCAN, H. J., 1972. Chemical variation and vegetation distribution on a coal waste tip. *J. Appl. Ecol.*, 15: 627-633.
- KING, L. D., 1988. Retention of metals by several soils of the Southeastern United States. *J. Environ. Qual.*, 17: 239-246.
- LEIROS DE LA PEÑA, M.^a C., GIL SOTRES, F., CARBALLAS FERNANDEZ, M., CODESIDO LOPEZ, M.^a C., GONZALEZ SANGREGORIO, M.^a V., SEOANE LAVANDEIRA, S. y GUITIAN OJEA, F., 1989. Suelos de minas de lignito de Galicia. 1. Caracterización edáfica de los materiales estériles. *An. Edafol. Agrobiol.*, 48: 85-100.
- LAVILLE-TIMSIT, L., 1987. Impacts on soils related to industrial activities: Part III. Effect of metal mines on soil pollution. *Scientific Basis for Soil Protection in the European Community*. H. Barth and P. L'Hermite (Eds.), 281-289. Elsevier Applied Science, London.
- MARTINEZ FERNANDEZ, M.^a E., 1963. Cobre en los suelos de la provincia de La Coruña. Tesis Doctoral, Universidad de Santiago.
- MATHUR, S. P. and LEVESQUE, M., 1988. Soil tests for copper, iron, manganese and zinc in Histosols: 2. The distributions of soil iron and manganese in sequentially extractable forms. *Soil Sci.*, 145: 102-110.
- PULFORD, I. D., KIMBER, A. J. and DUNCAN, H. J., 1983. Leaching of metals from acidic colliery spoil. In: *International Conference on Heavy Metals in the Environment*, Heidelberg, 1001-1004, CEP Consultants, Edimburg.
- ROBINSON, G. D., 1981. Adsorption of Cu, Zn, and Pb near sulphide deposits by hydrous manganese-iron oxide coatings stream alluvium. *Chem. Geol.*, 33: 65-79.
- SEAKER, E. M. and SOPPER, W. E., 1983. Reclamation of deep mine refuse banks with municipal sewage sludge. *Waste Management Res.*, 1: 309-322.
- SMITH, R. M. and SOBEK, A. A., 1978. Physical and chemical properties of overburdens, spoils, wastes and new soils. *Reclamation of drastically disturbed lands*. F. W. Schaller and P. Sutton (Eds.), 149-172. ASA-CSSA-SSSA, Madison.
- SOPPER, W. E. and SEAKER, E. M., 1983. A guide for revegetation of mine land in Eastern United States using municipal sludge. School of Forest Resources and Institute for Research on Land and Water Resources. The Pennsylvania State University.

- U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1977. Municipal sludge management: Environmental factors. Tech. Bull., EPA 430/9-76-004, MCD-28.
- WANGEN, L. E. and JONES, M. M., 1984. The attenuation of chemical elements in acidic leachates from coal mineral wastes by soils. Environ. Geol. Water Sci., 6: 161-170.
- WEDEPOHL, K. H., 1978. Handbook of Geochemistry, II-3. Springer Verlag, Berlin.

Recibido de la Comisión: 21-5-91.

Aceptado para publicación: 22-11-91.