

Capítulo VIII
Estudio de la movilización de metales
pesados

“No existe nada estable en el mundo”.
John Keats (1795-1821, poeta inglés)

8.1.- Movilización de metales pesados en el suelo.

La contaminación del suelo por metales pesados está fundamentalmente relacionada con diferentes tipos de actividades humanas (Pagnanelli et al., 2004), como las citadas en el capítulo dedicado a la contaminación del suelo.

Una vez en el suelo, los metales pesados pueden quedar retenidos en el mismo pero también pueden ser movilizados en la solución del suelo mediante diferentes mecanismos biológicos y químicos (Pagnanelli et al., 2004).

Los metales pesados adicionados a los suelos se redistribuyen y reparten lentamente entre los componentes de la fase sólida (Sposito et al., 1983; McGrath y Cegarra, 1992; Han et al., 2003). Dicha redistribución se caracteriza por una rápida retención inicial y posteriores reacciones lentas, dependiendo de las especies del metal, propiedades del suelo, nivel de introducción y tiempo (Brummer et al., 1988; Han y Banin, 1997, 1999; Han et al., 2001, 2003).

La movilidad relativa de los elementos traza en suelos es de suma importancia en cuanto a su disponibilidad y su potencial para lixiviarse de los perfiles del suelo al agua subterránea y difiere de si su origen es natural o antrópico (Karczewska, 1996; Ma y Uren, 1998; Wilcke et al., 1998; Burt et al., 2003) y, dentro de este último, al tipo de fuente antrópica (Davis et al., 1994; Griffin, 1991; Burt et al., 2003).

Los factores que influyen en la movilización de metales pesados en el suelo son: (Sauquillo et al., 2003):

- Características del suelo: pH, potencial redox, composición iónica de la solución del suelo, capacidad de cambio, presencia de carbonatos, materia orgánica, textura, etc...
- Naturaleza de la contaminación: origen de los metales y forma de deposición.
- Condiciones medioambientales: acidificación, cambios en las condiciones redox, variación de temperatura y humedad, etc...

La movilización es relativa a todos estos factores pero especialmente a aquellos que afectan a la transferencia desde fases sólidas a líquidas (Alloway, B. J., 1995c).

Los mecanismos por los cuales los elementos traza de los suelos contaminados pueden ser movilizados son (Alloway, B. J., 1995c):

- Acidificación. Resultado de la oxidación de sulfuros minerales y precipitados y de fertilizantes de NH_4^+ , por la fijación biológica de nitrógeno, por precipitación atmosférica ácida (SO_x y NO_x) sobre los suelos, por descomposición de materia orgánica, por agotamiento de bases por lixiviación y por vertidos de contaminantes ácidos.
- Cambios en las condiciones redox. Condiciones oxidantes pueden causar la oxidación y disolución de sulfuros insolubles. A la inversa, condiciones reductoras pueden conducir a la disolución de óxidos y a la liberación de sus elementos traza coprecipitados en la solución. Fortísimas condiciones reductoras también darán lugar a la precipitación de sulfuros insolubles de elementos traza (Alloway, B. J., 1995c).
- Complejación de especies metálicas con ligandos orgánicos. Los ligandos son constituyentes químicos que se combinan con los metales en un complejo químico (Novotny, V., 1995).
- Cambios en la composición iónica de la solución del suelo, que pueden tener un marcado efecto en la adsorción de elementos traza y su incorporación en complejos inorgánicos solubles e insolubles. Hay cuatro tipos de efectos: competición por los sitios de adsorción (por ejemplo, Ca^{2+} y Zn^{2+} inhibiendo la adsorción de Cd^{2+}); formación de complejos solubles (con aniones como Cl^- y SO_4^{2-}); formación de compuestos insolubles como $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$; efectos de fuerza iónica, de manera que incrementos en la fuerza iónica de la solución del suelo como resultado de la contaminación, aplicación de fertilizantes o salinidad puede conducir a una adsorción reducida y a la desorción de metales de lugares de la superficie.

- Metilación. Metales como As, Hg, Sb, Se y Sn pueden ser transformados en metilespecies, como CH_3Hg^+ (Fergusson, 1990; Alloway, B. J., 1995d). La metilación puede afectar al movimiento y pérdida de ciertos elementos traza y también su toxicidad para organismos vivos; así las especies metil-As son menos tóxicas que las formas inorgánicas, mientras que las especies metil-Hg son más tóxicas. Las metilespecies pueden volatilizarse y perderse a la atmósfera y pueden también acumularse en la materia orgánica del suelo o en tejidos ricos en lípidos de raíces de plantas y fauna del suelo (Alloway, B. J., 1995c).

Debido a la toxicidad potencial directa sobre la biota y la amenaza indirecta sobre la salud humana por la contaminación de las aguas subterráneas y la acumulación de los mismos en los cultivos, existe un interés generalizado en cuanto al destino de los metales pesados en suelos contaminados (Martínez, C. E. y Motto, H. L., 2000).

En general, los metales pesados incorporados al suelo pueden seguir cuatro diferentes vías (García, I. y Dorronsoro, C., 2005):

- Pueden quedar retenidos en el suelo, ya sea disueltos en la fase acuosa del suelo, ocupando sitios de intercambio o específicamente adsorbidos sobre constituyentes inorgánicos del suelo, asociados con la materia orgánica del suelo y/o precipitados como sólidos puros o mixtos (Pagnanelli et al., 2004). Desde la base físico-química se sabe que los metales precipitan como resultado de cambios en el pH, oxidación y otros cambios de su composición química (Novotny, V., 1995).
- Pueden ser absorbidos por las plantas y así incorporarse a las cadenas tróficas.
- Pueden pasar a la atmósfera por volatilización.

- Pueden movilizarse a las aguas superficiales o subterráneas.

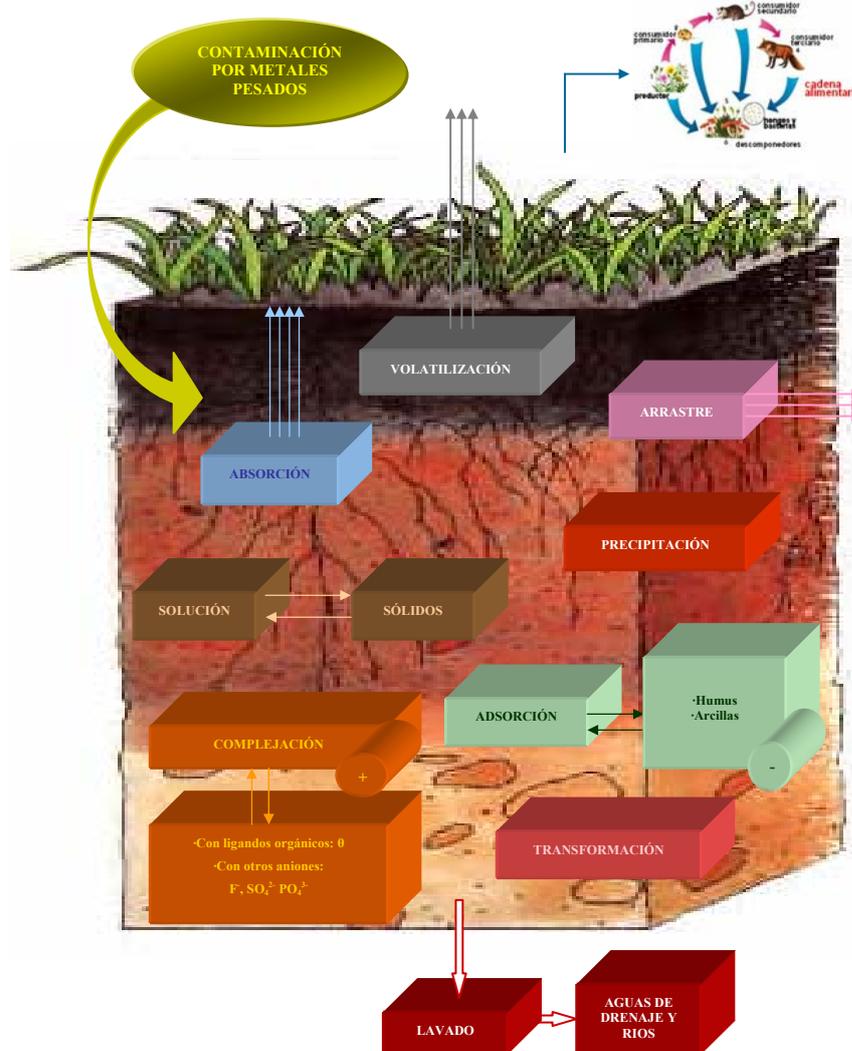


Figura 8.1.- Dinámica de los metales pesados en el suelo.
Modificado de García, I. y Dorronsoro, C., 2005.

Para elucidar el comportamiento de los metales pesados en los suelos y prevenir riesgos tóxicos potenciales se requiere la evaluación de la disponibilidad y movilidad de los mismos (Banat et al., 2005).

El origen, concentración y forma química del elemento, además de las propiedades químicas, controlan las complejas reacciones y transformaciones de las especies del mismo (Singh, 1997; Markus y McBratney, 1996; Burt et al., 2003).

La toxicidad de los metales depende no sólo de su concentración, sino también de su movilidad y reactividad con otros componentes del ecosistema (Abollino et al., 2002).

Un factor importante que gobierna la movilidad, toxicidad y biodisponibilidad de los metales pesados es su especiación (Buatier et al., 2001): estado, fase/s o forma/s química/s en que se encuentra un determinado elemento en el suelo. El BCR (Community Bureau of Reference) de la Unión Europea define el análisis de especiación química en suelos y sedimentos como el proceso de identificación y cuantificación de las distintas especies, formas o fases definidas en las que un elemento existe en el material (Ure et al., 1993; Van Herreweghe et al., 2003).

Tradicionalmente el método empleado para llevar a cabo los estudios de movilización de metales pesados se basa en los estudios de especiación, a través de métodos de fraccionamiento operacional como son las extracciones químicas selectivas, simples y/o secuenciales, ya que la determinación directa es casi imposible (Van Herreweghe et al., 2003).

Son muy numerosos los trabajos de especiación mediante extracciones secuenciales (Tessier et al., 1979; Kersten y Förstner, 1986; Ure et al., 1993; Quevauviller et al., 1994; Pérez-Sirvent et al., 1999). Las extracciones secuenciales determinan una especiación operacional definida, que depende de diferentes factores como la elección y orden de los agentes de extracción, la duración de la extracción, la razón sólido/líquido y la preparación y conservación de la muestra, hasta el punto de que incluso se han encontrado diferencias significativas en la especiación operacional cuando el mismo esquema ha sido aplicado por distintos analistas (Van Herreweghe et al., 2003).

Sin embargo, los dos problemas principales por las que se ven afectadas las extracciones secuenciales son la carencia de precisión (especialmente a concentraciones cercanas al límite de detección) y selectividad (que se manifiesta por la disolución incompleta de la fase deseada por los agentes de extracción (Tessier et al., 1979; Tipping et al., 1985; Shuman, 1985; Van Herreweghe et al., 2003).

La aplicación de extracciones secuenciales según el procedimiento de EC/BCR (Ure et al., 1993) a suelos calizos, no presenta selectividad en las diferentes etapas de extracción, debido a que los reactivos de todas ellas son ácidos, que reaccionan con los carbonatos presentes en estos suelos y enmascaran el efecto que se pretende evaluar. Las fases carbonatadas y, por tanto, los metales ligados a ellas, están presentes en todas etapas del proceso (Martínez et al., 1996), con lo que no es posible relacionar los metales movilizados en diferentes condiciones ambientales con los metales extraídos en cada una de las etapas del procedimiento secuencial (Pérez-Sirvent et al., 1999).

Es importante el uso de métodos complementarios, a diferentes escalas de investigación, a las extracciones químicas selectivas para caracterizar todas las fases sólidas que pueden retener metales pesados para ser capaces de entender la reactividad de estos contaminantes en un ambiente determinado (Buatier et al., 2001).

Teniendo en cuenta todo ello, en este estudio, donde se trabaja con suelos calizos, además de con los residuos de la metalurgia del cinc, se ha considerado oportuno llevar a cabo extracciones simples con distintos reactivos, que nos permiten estimar, por un lado la movilidad natural de los metales pesados y, por otro, la movilidad potencial ante cambios en las condiciones medioambientales en que se encuentran, de acuerdo con las experiencias llevadas a cabo en ambientes similares (Martínez et al., 1996; Garcia-Rizo et al., 1999; Pérez-Sirvent et al., 2003; Vidal et al., 2004; Navarro, M. C., 2004).

8.2.- Movilización natural de metales pesados.

La movilidad natural de los metales pesados en los suelos es consecuencia de la actividad biológica, de las interacciones sólido-líquido y de la acción del agua (Bourg, 1995).

En el caso de los residuos procedentes de la hidrometalurgia del cinc, así como en el de los SIC, la movilización natural de metales pesados puede tener lugar por la acción del agua, en forma soluble y particulada y también por el viento, en forma de partículas (figura 8.2).

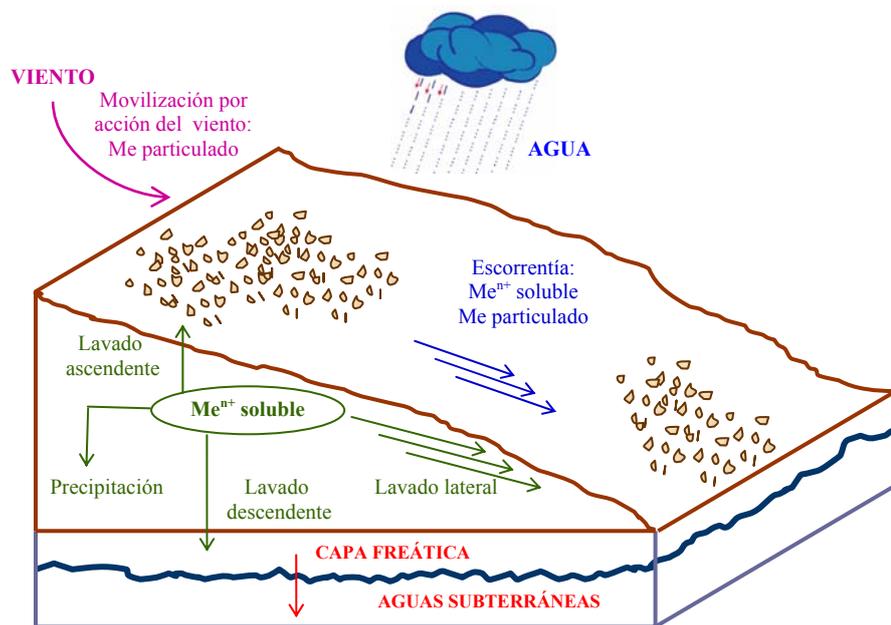


Figura 8.2.- Movilización natural de metales pesados por acción del agua y del viento.

Cuando el agente causante de la movilización de los metales es el agua, éstos pueden sufrir diferentes procesos de migración en forma soluble o lavado, y en forma particulada:

- Lavado ascendente, incluso precipitando en la superficie del suelo formando, generalmente, sales hidratadas, y/o
- Lavado descendente, pudiendo perderse del perfil, alcanzando la capa freática, si existe, y llegar a las aguas subterráneas, y/o
- Lavado lateral desde zonas topográficamente más altas hacia zonas topográficamente más bajas, y/o bien,
- Arrastre disuelto por las aguas de escorrentía, por la superficie del suelo.
- Arrastre particulado desde zonas topográficamente más altas hacia zonas más bajas

La circulación de metales con las aguas está influenciada por el balance hídrico del agua en el suelo, donde interviene la cantidad de precipitación, evaporación, escorrentia e infiltración del agua, en función de las propiedades físicoquímicas del suelo. Es de resaltar la influencia que ejerce el pH del suelo, ya que la mayoría de los elementos traza, con la excepción de Mo, As y Se, son más móviles en condiciones de acidez creciente (Alloway, B. J., 1995c).

Por otra parte, los factores que condicionan la migración de los metales arrastrados por el agua en forma particulada son los relativos a la naturaleza y tamaño de las partículas y al flujo de agua.

El viento es un agente que también produce la movilización o migración en forma particulada de los metales pesados que se encuentran en la superficie del

suelo. En este caso, los factores que gobiernan el proceso son la naturaleza de las partículas que transporta y la intensidad del viento.

8.2.1.- Movilización de metales pesados por acción del agua.

8.2.1.1.- Residuos procedentes de la hidrometalurgia del cinc.

Para el estudio de la movilización natural por acción del agua de Pb, Cd, Zn y As de residuos procedentes de la obtención de cinc por vía electrolítica, se han obtenido extractos residuo:agua (1:5) según la metodología expuesta en el capítulo V, en los que se han medido pH, conductividad eléctrica, concentraciones de sales y metales solubles.

8.2.1.1.1.- Sales solubles en los extractos (1:5).

La tabla 8.1 expone las concentraciones de sales solubles, así como los valores medios y la desviación estándar para cada una de ellas.

En general la tabla arroja concentraciones muy variables para cationes y aniones, tal como muestran las elevadas desviaciones estándar que presentan unos y otros.

	Na ⁺ (mg/l)	NH ₄ ⁺ (mg/l)	K ⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	F ⁻ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	PO ₄ ³⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)
R1	33	7403	0	462	106	18	767	964	0	34220
R2	33	9406	0	479	153	17	527	31	0	44409
R3	192	14866	0	588	0	125	2366	78	319	49616
R4	25	2400	0	499	59	5	140	6	0	12673
R5	20	13	12	686	21	2	46	7	0	3207
R6	152	1477	47	536	137	6	208	195	0	8628
R7	369	144	197	637	3044	0	733	750	0	50520
Media	118	5101	37	555	503	25	684	290	46	29039
Desv. Est.	131	5628	73	85	1122	45	795	397	121	20411

Tabla 8.1.- Concentración (mg/l) de sales solubles en el extracto 1:5.

La abundancia de estas sales en algunas muestras coincide con valores muy elevados de conductividad y de concentración de iones solubles (sulfatos, cloruros y amonio principalmente), así como con la circunstancia de tratarse de muestras tomadas en superficie, lo que coincide con una concentración de sales por lavado ascendente. Este hecho es muy importante al tratarse de materiales con una elevada concentración de metales pesados solubles.

La procedencia de los iones solubles presentes en los extractos (1:5) de los residuos puede deberse, por una parte, a las aguas utilizadas en el proceso que, nos consta, tienen concentraciones elevadas de todos ellos, asignándose a dichas aguas la presencia de NO₃⁻, PO₄³⁺ e iones Mg²⁺ que no intervienen de forma importante en el proceso y, por otra parte a la solubilización de sales procedentes de la alteración supergénica de los propios residuos.

En lo que se refiere a cationes, se observa una elevada concentración de amonio en las muestras R1, R2, R3 y R4 y en menor proporción en las demás, coincidiendo con la hipótesis planteada anteriormente acerca de la utilización de amonio en la precipitación jarosítica. Le sigue el calcio coincidiendo con la existencia de yeso en todas las muestras de residuo.

En cuanto a los aniones cabe destacar las elevadas concentraciones de sulfatos y, en menor medida, de cloruros; de manera que las sales solubles serán fundamentalmente sulfatos y cloruros de los cationes que aparecen en la tabla.

La identificación de estas sales por Difracción de Rayos X no es fácil pese a estar muy bien cristalizadas debido, en primer lugar, a su escasa proporción y, en segundo, a la existencia de sustituciones isomórficas que modifican sensiblemente los espaciados con respecto a la fase patrón J.C.P.D.S. Por ello, los cloruros y otras sales no figuran entre las fases identificadas pese a su segura presencia teniendo en cuenta los valores de iones solubles en el extracto (1:5).

La existencia de estas fases solubles justifica la alta concentración de metales solubles en agua y el interés que presenta el estudio de estas muestras ya que es mediante estas fases por las que mayoritariamente se movilizarán y transferirán los metales pesados a su entorno.

8.2.1.1.2.- Metales en los extractos (1:5).

Los valores de concentración (mg/kg) de metal (Zn, Pb, Cd y As) en el extracto soluble, así como los de pH, CE y los respectivos valores medios y desviaciones estándar están recogidos en la tabla 8.2.

Se observa que las concentraciones de metal son muy variables, tal como muestran las elevadas desviaciones estándar que presentan. Las menores concentraciones de metal soluble corresponden al arsénico, que en el caso de las muestras R5, R6 y R7 se encuentra por debajo del límite de detección. Las mayores corresponden al cinc con un valor medio de 2.1%, seguido en mucha menor proporción por cadmio con 120.4 mg/kg de media.

	CE (dS/m)	pH	Zn (%)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	As (mg/kg)
R1	32.1	4.0	2.3	8.4	130.0	4.0
R2	35.4	3.6	1.6	18.8	141.0	0.4
R3	50.4	4.4	0.4	18.4	220.0	0.5
R4	12.9	6.5	0.6	5.0	80.0	2.2
R5	2.9	6.9	0.6	4.2	16.5	<Id
R6	9.4	7.0	0.5	2.4	28.5	<Id
R7	27.1	6.2	9.0	7.0	227.0	<Id
Media	24.3	5.5	2.1	9.2	120.4	1.8
Desv. Est.	16.8	1.5	3.1	6.7	84.3	1.7

Tabla 8.2.- Concentración de metales pesados (%), mg/kg), pH y CE en el extracto 1:5.
<Id: Valores por debajo del límite de detección.

Resulta interesante conocer, además de los valores de concentración de metal soluble, los porcentajes de extracción que representan tales valores.

En la tabla 8.3 quedan recogidos los valores máximos, mínimos, medios y desviaciones estándar de la fracción soluble para cada uno de los metales estudiados.

	Fracción soluble (%)			
	Pb	Cd	As	Zn
Máx.	0.05	32.65	0.26	70.00
Mín.	0.01	3.65	0.00	5.17
Media	0.03	19.20	0.08	26.80
Desv. Est.	0.02	11.57	0.12	25.50

Tabla 8.3.- Fracción soluble (%) de metales pesados en el extracto (1:5).

A la vista de estos resultados se observa que el 27% (valor medio) de cinc que presentan las muestras es soluble, seguido del 19% (valor medio) del cadmio, con valores bastante heterogéneos de unas muestras a otras como confirman las elevadas desviaciones estándar que tienen ambos metales. En cambio el plomo y

arsénico son los metales que menos se solubilizan, con valores medios muy pequeños que en ninguno de los casos supera el 0.1%.

Las figuras 8.3 a 8.6 muestran los porcentajes de extracción de cada metal en cada uno de los residuos estudiados.

No es posible apreciar, por la escala de los gráficos, que en las muestras donde mayor proporción de plomo se moviliza en agua también lo hace el cadmio.

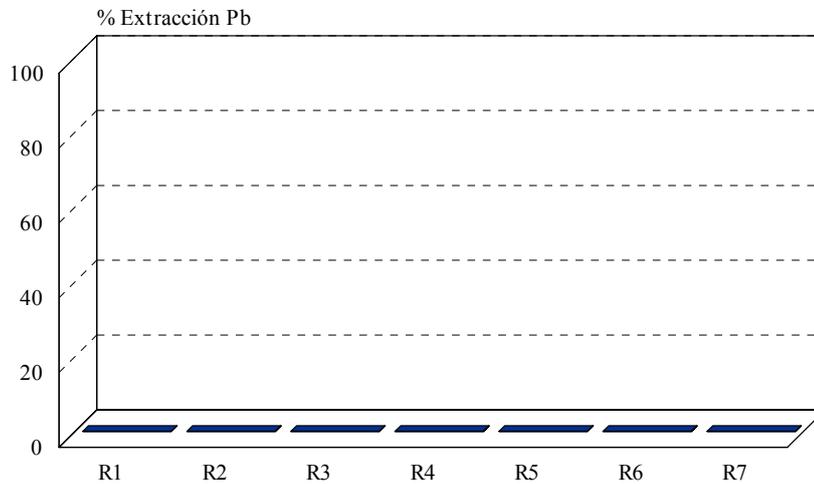


Figura 8.3.- Porcentajes de extracción de plomo en agua.

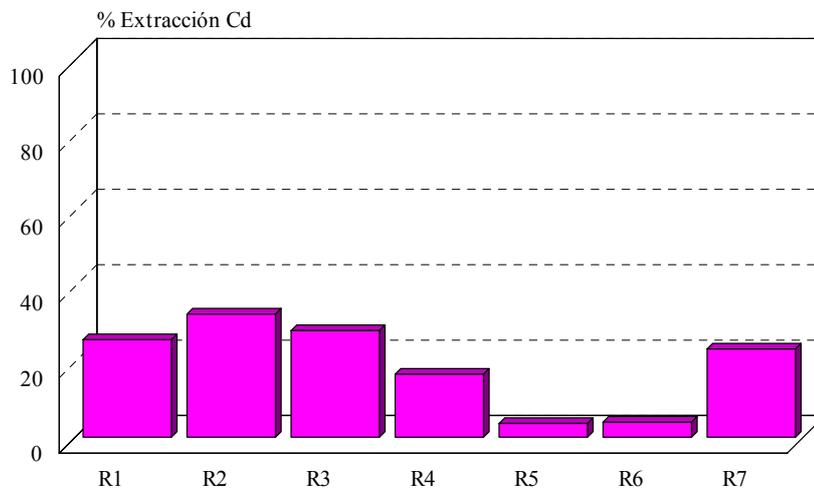


Figura 8.4.- Porcentajes de extracción de cadmio en agua.

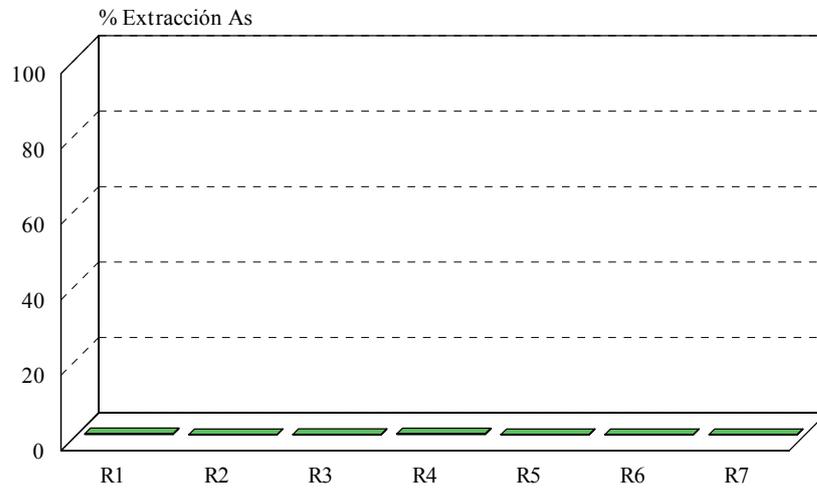


Figura 8.5.- Porcentajes de extracción de arsénico en agua.

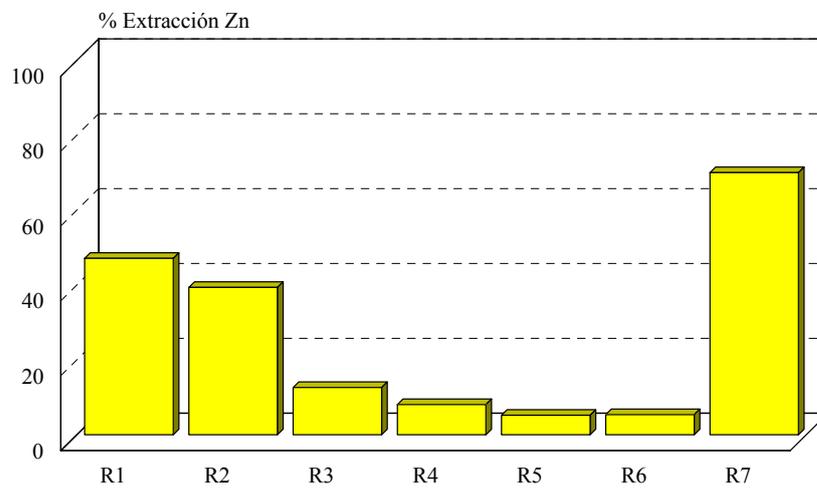


Figura 8.6.- Porcentajes de extracción de cinc en agua.

En las condiciones actuales cada kilogramo de estos residuos pueden proporcionar el aporte potencial máximo de metales y sales solubles, en miligramos por litro de agua, que aparece en la tabla 8.4.

	Zn	Pb	Cd	As	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
R1	4654.0	1.7	26.0	0.8	33	7403	0	462	106	18	767	964	0	34220
R2	3166.0	3.8	28.2	0.1	33	9406	0	479	153	17	527	31	0	44409
R3	866.5	3.7	44.0	0.1	192	14866	0	588	0	125	2366	78	319	49616
R4	1279.0	1.0	16.0	0.4	25	2400	0	499	59	5	140	6	0	12673
R5	1127.0	0.8	3.3	<ld	20	13	12	686	21	2	46	7	0	3207
R6	1059.0	0.5	5.7	<ld	152	1477	47	536	137	6	208	195	0	8628
R7	17889.6	1.4	45.4	<ld	369	144	197	637	3044	0	733	750	0	50520
Media	4291.6	1.8	24.1	0.4	118	5101	37	555	503	25	684	290	46	29039
Desv. Est.	6158.7	1.3	16.9	0.3	131	5628	73	85	1122	45	795	397	121	20411

Tabla 8.4.- Aporte potencial de metales y sales solubles (mg.l⁻¹).

8.2.1.1.3.- Composición mineralógica tras la extracción en agua.

Se ha efectuado el estudio comparativo de la composición mineralógica de la muestra de residuo original y la del extracto (1:5). Para cada muestra la columna de la izquierda corresponde a la muestra sin tratar, mientras que la de la derecha corresponde al residuo seco que quedó tras la extracción (1:5) con agua. Los resultados aparecen reflejados en la figura 8.7.

A partir de los datos mineralógicos obtenidos en la muestra original y en el residuo seco de la extracción realizada en agua, se ha calculado un índice de pérdida o enriquecimiento relativo de cada fase mineral (tabla 8.5) como se indica:

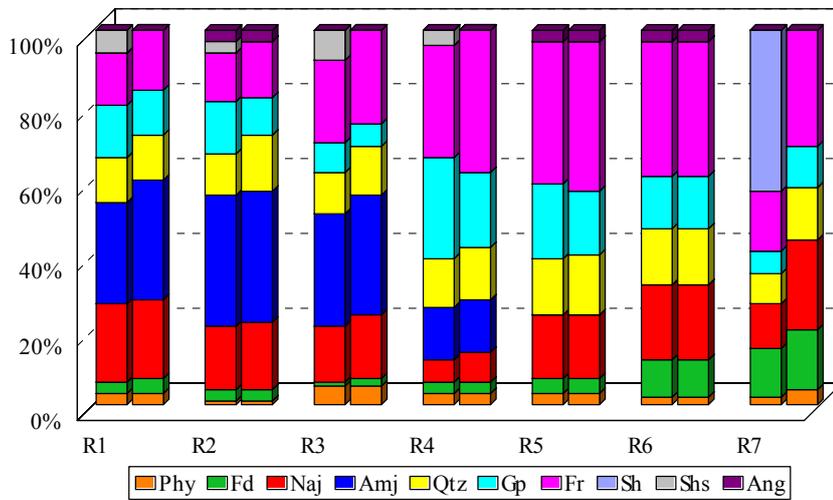
$$I_{\text{pérdida/ganancia soluble}} = \frac{\% \text{ Fase en muestra original} - \% \text{ Fase tras extracción}}{\% \text{ Fase en muestra original}}$$

Conviene recordar, aunque ya se expuso en el capítulo V correspondiente a la metodología seguida en este trabajo, que este índice relativo toma valores negativos cuando se produce el enriquecimiento de una fase, siendo éstos tanto más negativos cuanto mayor aumento experimenta dicha fase en el residuo de extracción. Cuando se producen pérdidas los valores del índice varían entre 0 y 1. Cuando no hay pérdida de fase el índice toma el valor 0 y cuando se produce la máxima pérdida (pérdida total) de la fase el índice toma el valor 1.

Muestra	I _{Phy}	I _{Fd}	I _{Naj}	I _{Amj}	I _{Qtz}	I _{Gp}	I _{Fr}	I _{Shs}	I _{Ang}	I _{Sh}
R1	0.00	-0.33	0.00	-0.19	0.00	0.14	-0.14	1.00	-	-
R2	0.00	0.00	-0.06	0.00	-0.36	0.29	-0.15	1.00	0.00	-
R3	0.00	-1.00	-0.13	-0.07	-0.18	0.25	-0.14	1.00	-	-
R4	0.00	0.00	-0.33	0.00	-0.08	0.26	-0.27	1.00	-	-
R5	0.00	0.00	0.00	-	-0.07	0.15	-0.05	-	0.00	-
R6	0.00	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	-	0.00	-
R7	-1.00	-0.23	-1.00	-	-0.75	-0.83	-0.94	-	-	1.00

Phy: Filosilicatos a 10Å; Fd: Feldespatos; Naj: Natrojarosita; Amj: Amoniojarosita; Qtz: Cuarzo; Gp: Yeso; Fr: Franklinita; Shs: Sulfatos hidrosolubles; Ang: Anglesita; Sh: Sulfatos hidratados.

Tabla 8.5.- Índices de pérdida/ganancia relativos de fase mineral.



Phy: Filosilicatos a 10Å; Fd: Feldspatos; Naj: Natrojarosita; Amj: Amoniojarosita; Qtz: Cuarzo; Gp: Yeso; Fr: Franklinita; Sh: Sulfatos hidratados; Shs: Sulfatos hidrosolubles; Ang: Anglesita.

Figura 8.7.- Composición mineralógica de las muestras originales (columna de la izquierda) y de los extractos (1:5) solubles (columna de la derecha).

Como se pone de manifiesto en la figura anterior tras la extracción con agua en la relación 1:5 la mineralogía de los residuos muestra muy pequeñas variaciones con respecto a la muestra original, a excepción de la muestra R7 en la cual se observa la completa desaparición de los sulfatos hidratados tras dicha extracción.

Se solubilizan los sulfatos hidrosolubles de amonio y cinc en su totalidad y el yeso en pequeña cantidad, incrementándose en la misma proporción el resto de las fases no solubles presentes como consecuencia del lavado de geles y/o fases mal cristalizadas.

8.2.1.2.- Suelos industriales contaminados.

De la misma manera que se ha efectuado el estudio de la movilización natural de Pb, Cd, Zn y As de los residuos, se ha llevado a cabo el de los SIC. Análogamente se han medido pH, conductividad eléctrica, concentraciones de iones y metales solubles en los extractos suelo:agua(1:5).

8.2.1.2.1.- Sales solubles en los extractos suelo:agua (1:5).

La tabla 8.6 expone las concentraciones de sales solubles, así como los valores máximos, mínimos, promedios y la desviación estándar para cada una de ellas.

Nuevamente la tabla arroja concentraciones muy variables en las distintas muestras, tal como muestran las elevadas desviaciones estándar que presentan unos y otros.

Las concentraciones de sales solubles no son muy elevadas. Vemos que el calcio es el catión que se encuentra en mayor concentración, con un valor medio de 1029 mg/kg mientras que sulfatos, seguido de nitratos presentan las concentraciones más altas de aniones.

	Na ⁺ (mg/l)	NH ₄ ⁺ (mg/l)	K ⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	F ⁻ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	PO ₄ ³⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)
SIC1	1142	1329	408	3401	0	6	1635	677	31	11856
SIC2	513	12	44	967	745	25	2496	726	8	4278
SIC3	381	414	246	3622	848	15	1127	5394	0	2642
SIC4	199	739	148	1481	340	10	850	2542	0	3018
SIC5	57	324	48	738	109	4	119	2064	0	2880
SIC6	1253	76	267	1704	0	3	2047	5822	6	1634
SIC7	283	8	21	494	448	2	178	1210	2	4042
SIC8	580	0	63	596	150	5	290	609	2	2354
SIC9	207	153	44	702	425	6	275	848	3	4052
SIC10	29	126	6	587	60	3	39	59	0	2925
SIC11	143	1362	31	469	289	10	309	157	0	8376
SIC12	241	1046	55	471	452	8	238	475	0	7753
SIC13	82	20	37	735	123	2	43	44	0	3513
SIC14	54	146	11	156	87	4	266	2834	7	5052
SIC15	56	4	17	371	31	2	53	48	0	1471
SIC16	8	6	25	451	18	3	31	32	0	1691
SIC17	449	0	35	544	368	9	180	177	2	7045
Máx.	1253	1362	408	3622	848	25	2496	5822	31	11856
Mín.	8	0	6	156	0	2	31	32	0	1471
Media	334	339	89	1029	264	7	599	1395	4	4387
Desv. Est.	369	478	113	1011	258	6	769	1811	8	2832

Tabla 8.6.- Concentración (mg/l) de sales solubles en el extracto 1:5.

Cuando comparamos los valores de concentración media de sales solubles de los suelos con los correspondientes a los residuos vemos que en los extractos de los suelos hay mayores concentraciones de sodio, potasio, calcio y nitratos y menores de amonio, magnesio, fluoruros, cloruros, fosfatos y sulfatos.

8.2.1.2.2.- Metales en los extractos suelo:agua (1:5).

La tabla 8.7 recoge los valores de concentración (mg/kg) de metal (Zn, Pb, Cd y As) en el extracto soluble, así como los de pH, CE y los respectivos valores máximos, mínimos, medios y desviaciones estándar de cada variable.

	CE (dS/m)	pH	Zn (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	As (mg/kg)
SIC1	15.4	7.5	68.8	1.5	62.5	0.9
SIC2	8.4	8.9	32.8	1.3	0.7	<Id
SIC3	17.5	7.7	186.0	4.1	2.2	0.1
SIC4	11.0	7.7	126.7	9.3	2.2	0.2
SIC5	5.1	8.2	71.4	3.0	0.2	0.0
SIC6	10.8	9.3	88.7	7.6	0.9	<Id
SIC7	4.5	8.8	3.4	2.2	0.3	<Id
SIC8	3.8	7.5	69.9	7.3	1.8	0.0
SIC9	5.2	8.2	38.8	6.7	1.6	<Id
SIC10	3.2	7.8	138.0	3.7	7.9	<Id
SIC11	5.8	7.7	190.0	7.3	0.7	<Id
SIC12	8.7	8.0	88.7	7.0	1.3	<Id
SIC13	3.0	8.0	17.2	1.4	0.2	<Id
SIC14	7.7	8.5	27.1	1.4	0.2	<Id
SIC15	1.8	7.7	2.8	2.9	0.2	<Id
SIC16	1.9	8.2	21.1	4.1	1.0	<Id
SIC17	4.7	8.0	3.2	6.1	0.9	0.4
Máx	17.5	9.3	190.0	9.3	62.5	0.9
Mín.	1.8	7.5	2.8	1.3	0.2	0.0
Media	7.0	8.1	69.1	4.5	5.0	0.3
Desv. Est.	4.5	0.5	60.8	2.6	14.9	0.3

Tabla 8.7.- Concentración de metales pesados (mg/kg), pH y CE en el extracto 1:5.
<Id: Valores por debajo del límite de detección.

Las menores concentraciones de metal soluble corresponden al arsénico con una concentración máxima de 0.9 mg/kg. Es importante destacar que aproximadamente el 77% de las muestras no contienen este metal o se encuentra por debajo del límite de detección. El cadmio, a excepción de la muestra SIC1 que posee una alta concentración de cadmio soluble, también presenta, al igual que plomo, bajas concentraciones de metal soluble. Los mayores valores corresponden al cinc, con un promedio del 69%.

En la tabla 8.8 quedan recogidos los valores máximos, mínimos, medios y desviaciones estándar de la fracción soluble para cada uno de los metales estudiados.

Fracción soluble (%)				
	Pb	Cd	As	Zn
Máx.	2.14	13.63	1.33	16.12
Mín.	0.01	0.08	0.00	0.06
Media	0.21	1.38	0.13	1.24
Desv. Est.	0.51	3.20	0.32	3.85

Tabla 8.8.- Fracción soluble (%) de metales pesados en el extracto (1:5).

De la misma manera que en los residuos, plomo y arsénico son los metales que menos se solubilizan, aunque los porcentajes medios de fracción soluble en el caso de los SIC son ligeramente superiores a los de los residuos. Cinc y cadmio presentan porcentajes de movilización superiores a los dos primeros pero en este caso se produce una menor movilización que en los residuos. Por otro lado, advertimos porcentajes de extracción algo más homogéneos en las muestras como confirman esos valores menores en las desviaciones estándar.

Las figuras 8.8 a 8.11 muestran los porcentajes de extracción de cada metal en cada uno de los residuos estudiados.

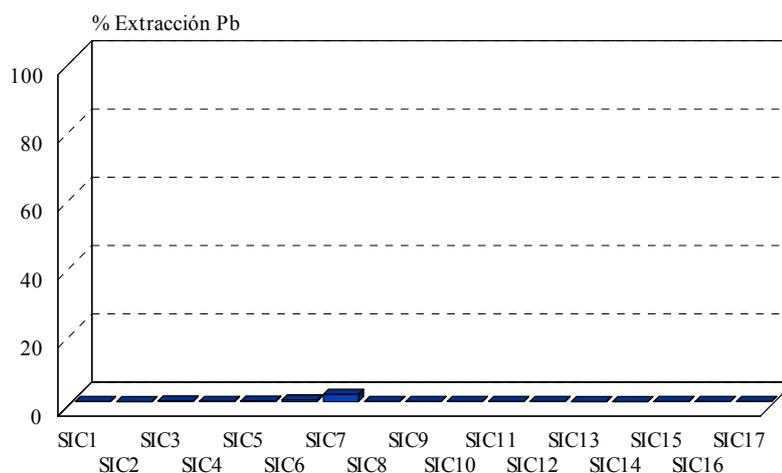


Figura 8.8.- Porcentajes de extracción de plomo en agua.

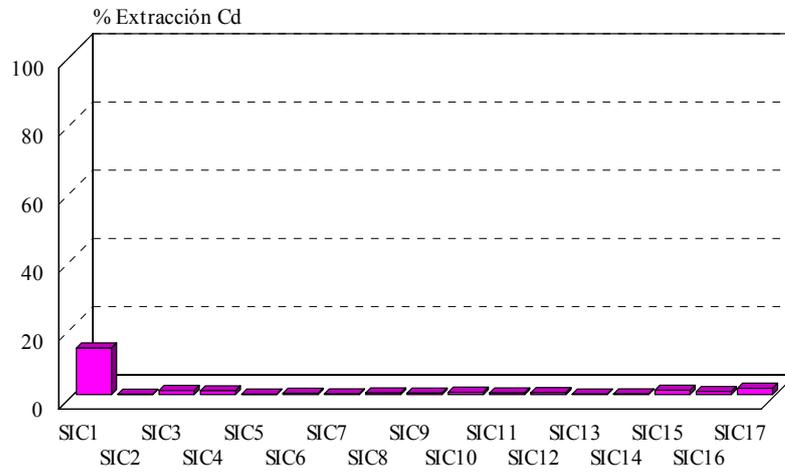


Figura 8.9.- Porcentajes de extracción de cadmio en agua.

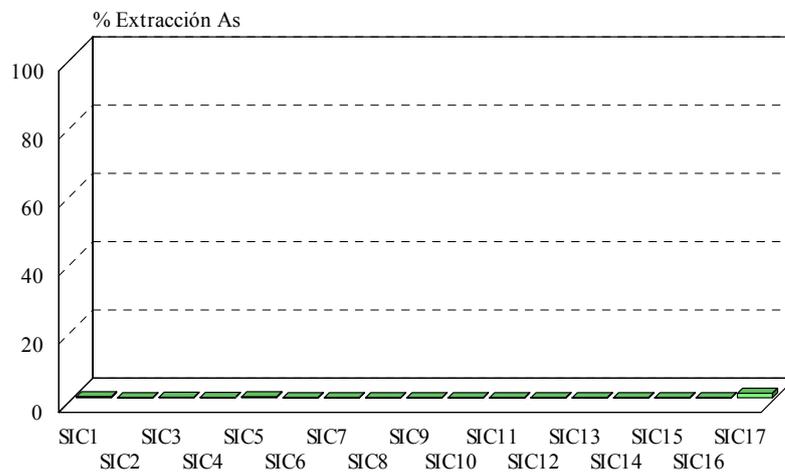


Figura 8.10.- Porcentajes de extracción de arsénico en agua.

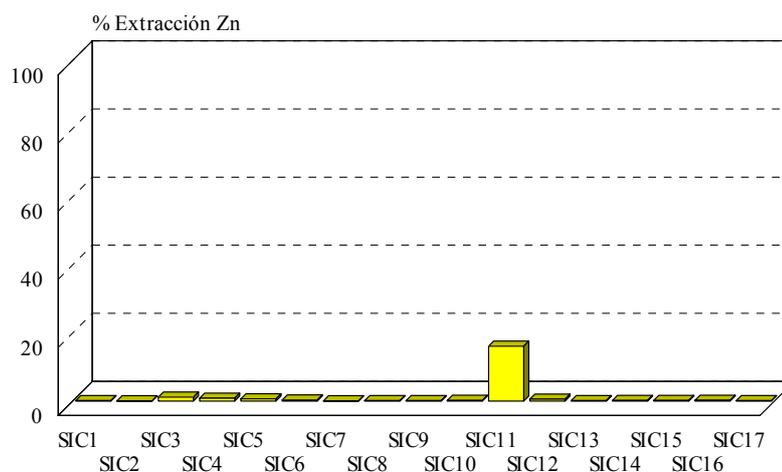


Figura 8.11.- Porcentajes de extracción de cinc en agua.

En las condiciones actuales cada kilogramo de estos SIC pueden proporcionar el aporte potencial máximo de metales y sales solubles, en miligramos por litro de agua, que aparece en la tabla 8.9.

	Zn	Pb	Cd	As	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
SIC1	13.8	0.3	12.5	0.2	1142	1329	408	3401	0	6	1635	677	31	11856
SIC2	6.6	0.3	0.1	0.0	513	12	44	967	745	25	2496	726	8	4278
SIC3	37.2	0.8	0.4	0.0	381	414	246	3622	848	15	1127	5394	0	2642
SIC4	25.3	1.9	0.4	0.0	199	739	148	1481	340	10	850	2542	0	3018
SIC5	14.3	0.6	0.0	0.0	57	324	48	738	109	4	119	2064	0	2880
SIC6	17.7	1.5	0.2	0.0	1253	76	267	1704	0	3	2047	5822	6	1634
SIC7	0.7	0.4	0.1	0.0	283	8	21	494	448	2	178	1210	2	4042
SIC8	14.0	1.5	0.4	0.0	580	0	63	596	150	5	290	609	2	2354
SIC9	7.8	1.3	0.3	0.0	207	153	44	702	425	6	275	848	3	4052
SIC10	27.6	0.7	1.6	0.0	29	126	6	587	60	3	39	59	0	2925
SIC11	38.0	1.5	0.1	0.0	143	1362	31	469	289	10	309	157	0	8376
SIC12	17.7	1.4	0.3	0.0	241	1046	55	471	452	8	238	475	0	7753
SIC13	3.4	0.3	0.0	0.0	82	20	37	735	123	2	43	44	0	3513
SIC14	5.4	0.3	0.0	0.0	54	146	11	156	87	4	266	2834	7	5052
SIC15	0.6	0.6	0.0	0.0	56	4	17	371	31	2	53	48	0	1471
SIC16	4.2	0.8	0.2	0.0	8	6	25	451	18	3	31	32	0	1691
SIC17	0.6	1.2	0.2	0.1	449	0	35	544	368	9	180	177	2	7045
Máx.	38.0	1.9	12.5	0.2	1253	1362	408	3622	848	25	2496	5822	31	11856
Mín.	0.6	0.3	0.0	0.0	8	0	6	156	0	2	31	32	0	1471
Media	13.8	0.9	1.0	0.0	334	339	89	1029	264	7	599	1395	4	4387
Desv. Est.	12.2	0.5	3.0	0.0	369	478	113	1011	258	6	769	1811	8	2832

Tabla 8.9.- Aporte potencial de metales y sales solubles (mg.l⁻¹).

8.2.1.2.3.- Composición mineralógica tras la extracción en agua.

Se ha efectuado el estudio comparativo de la composición mineralógica de la muestra original y la del extracto (1:5). Para cada muestra la columna de la izquierda corresponde a la muestra sin tratar, mientras que la de la derecha corresponde al residuo seco que quedó tras la extracción (1:5) con agua. Los resultados aparecen reflejados en la figura 8.12.

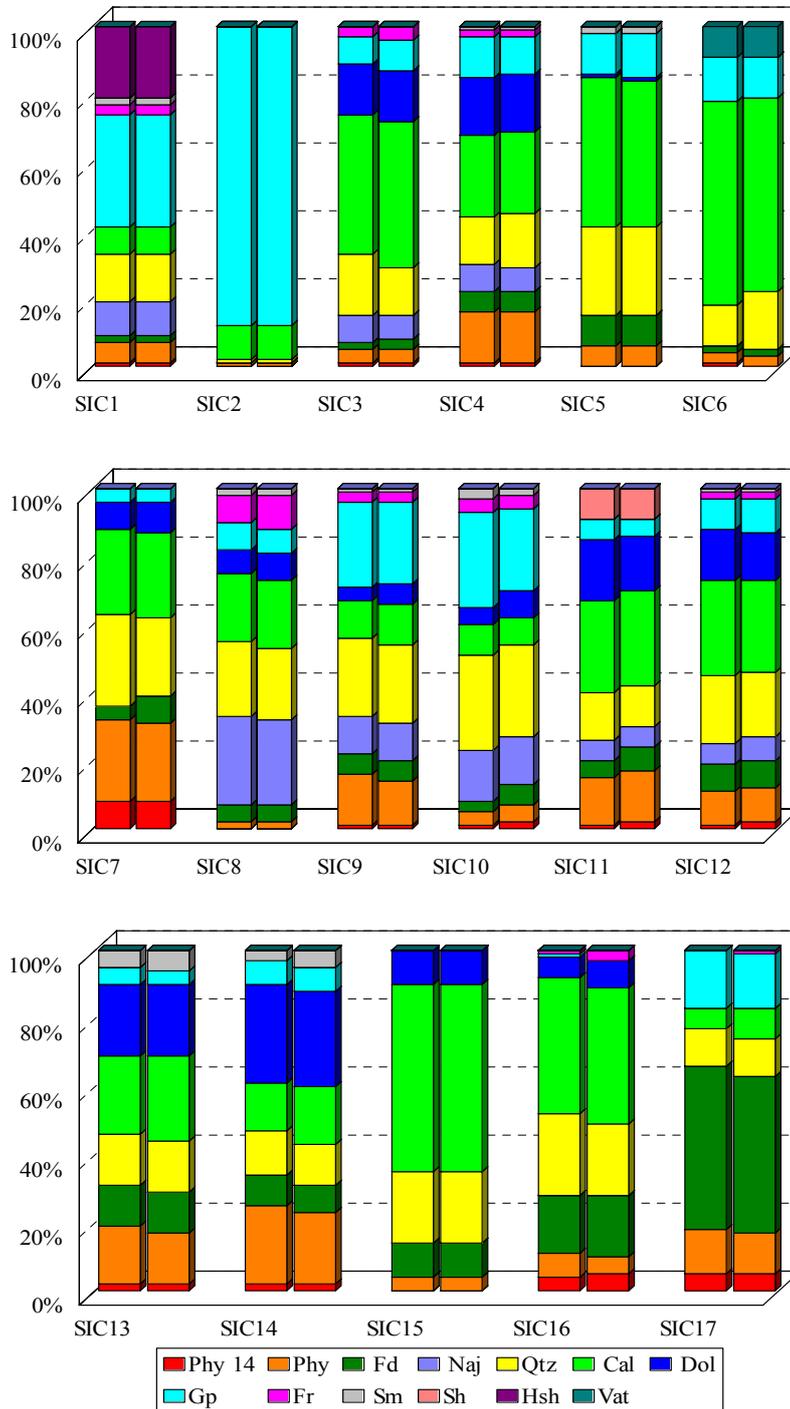
Como puede verse no se aprecian diferencias significativas en la mineralogía de la muestra una vez efectuada la extracción con agua y la de la muestra original. Tanto las pérdidas como los enriquecimientos en alguna fase mineral tras el lavado de ésta son muy escasos.

La tabla 8.10 expone los valores de los índices de pérdida/ganancia relativos de cada fase mineral tras efectuar la extracción.

Muestra	I _{Phy 14}	I _{Phy}	I _{Fd}	I _{Naj}	I _{Otz}	I _{Cal}	I _{Dol}	I _{Gp}	I _{Fr}	I _{Sm}	I _{Sh}	I _{Hsh}	I _{Vat}
SIC1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	-	0.00	-
SIC2	-	0.00	-	-	0.00	0.00	-	0.00	-	-	-	-	-
SIC3	0.00	0.00	-0.50	0.13	0.22	-0.05	0.00	-0.13	-0.33	-	-	-	-
SIC4	0.00	0.00	0.00	0.13	-0.14	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	-	-	-
SIC5	-	0.00	0.00	-	0.00	0.02	0.00	-0.08	-	0.00	-	-	-
SIC6	1.00	0.00	0.00	-	-0.42	0.05	-	0.08	0.00	-	-	-	0.00
SIC7	0.00	0.04	-1.00	-	0.15	0.00	-0.13	0.00	-	-	-	-	-
SIC8	-	0.00	0.00	0.04	0.05	0.00	-0.14	0.13	-0.25	0.00	-	-	-
SIC9	0.00	0.13	0.00	0.00	0.00	-0.09	-0.50	0.04	0.00	0.00	-	-	-
SIC10	-1.00	-0.25	-1.00	0.07	0.04	0.11	-0.60	0.14	0.00	0.33	-	-	-
SIC11	-1.00	-0.07	-0.40	0.00	0.14	-0.04	0.11	0.17	0.00	0.00	1.00	-	-
SIC12	-1.00	0.00	0.00	-0.17	0.05	0.04	0.07	-0.11	0.00	0.00	-	-	-
SIC13	0.00	0.12	0.00	-	0.00	-0.09	0.00	0.20	-	-0.20	-	-	-
SIC14	0.00	0.09	0.11	-	0.08	-0.21	0.03	0.00	-	-0.67	-	-	-
SIC15	-	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.00	-	-	-	-	-	-
SIC16	-0.25	0.29	-0.06	-	0.13	0.00	-0.33	1.00	-2.00	-	-	-	-
SIC17	0.00	0.08	0.04	-	0.00	-0.50	-	0.06	-1.00	-	-	-	-

Phy 14: Filosilicatos a 14Å; Phy: Filosilicatos a 10Å; Fd: Feldespatos; Naj: Natrojarosita; Qtz: Cuarzo; Cal: Calcita; Dol: Dolomita; Gp: Yeso; Fr: Franklinita; Sm: Smithsonita; Sh: Sulfatos hidratados; Hsh: Hidroxisulfatos hidratados; Vat: Vaterita.

Tabla 8.10.- Índices de pérdida/ganancia relativos de fase mineral.



Phy 14: Filossilicatos a 14Å; Phy: Filossilicatos a 10Å; Fd: Feldespatos; Naj: Natrojarosita; Qtz: Cuarzo; Cal: Calcita; Dol: Dolomita; Gp: Yeso; Fr: Franklinita; Sm: Smithsonita; Sh: Sulfatos hidratados; Hsh: Hidroxisulfatos hidratados; Vat: Vaterita.

Figura 8.12.- Composición mineralógica de las muestras originales (columna de la izquierda) y de los extractos (1:5) solubles (columna de la derecha).

8.2.1.3.- Aguas de escorrentía.

Debido al pronunciado poder de disolución del agua, cualquier muestra de agua natural contiene solutos inorgánicos detectables, que algunas veces alcanzan concentraciones suficientemente elevadas que los hacen peligrosos (Crosby, D. G., 1998).

En las aguas de escorrentía de zonas contaminadas por metales pesados se producen reacciones de disolución en un sistema abierto, donde el reactivo limitante es el agua que está en contacto con el material de reacción un tiempo determinado como si se tratase de una extracción en continuo (Navarro, M. C., 2004); los metales que se encuentran en forma soluble en ellas son la forma inequívoca de la movilidad natural de los mismos (Bourg, A. C. M., 1995).

El caso que nos ocupa constituye un ejemplo real de movilización natural de metales pesados en forma soluble por acción del agua para las condiciones físico-químicas que se poseen *in situ*, que puede ser complementario al estudio efectuado de la movilización natural de plomo, cadmio, arsénico y cinc en los residuos y SIC en el laboratorio, que podríamos llamar *in vitro*.

8.2.1.3.1.- Sales solubles en las aguas de escorrentía.

Los valores de concentración (mg/l) de sales solubles, conductividad eléctrica (dS/m) y pH de las aguas de escorrentía, así como sus medias y desviaciones estándar quedan recogidos en la tabla 8.11.

	CE. (dS/m)	pH	Na ⁺ (mg/l)	NH ₄ ⁺ (mg/l)	K ⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	F ⁻ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)
A1	38.4	7.3	353	760	91	428	966	1	2543	265	21877
A2	163.5	5.6	669	35717	1952	896	987	11	2931	675	147383
A3	204.3	6.6	2160	53705	272	378	1172	73	4540	1088	228199
A4	143.2	7.1	809	28114	0	406	1428	0	2465	561	118615
A5	8.4	7.0	335	0	24	146	695	1	530	178	5398
A6	113.6	2.3	123	23815	2566	307	965	18	1477	11	107585
Media	111.6	6.7	865	23659	468	451	1050	17	2602	553	104294
Desv. Est.	84.1	0.7	752	23195	836	273	271	32	1430	362	92178

Tabla 8.11.- Concentración (mg/l) de sales solubles, CE (dS/m) y pH en las aguas de escorrentía.

Como ya se expuso en el capítulo VI, la muestra A6 no es de agua de escorrentía; se encuentra en medio confinado sobre los residuos R1 y R2. Se trata de una muestra de agua de lluvia mezclada con agua del proceso que se está evaporando, que consideramos interesante estudiar y que ha sido incluida en este epígrafe, aunque no sea posible compararla con las aguas de escorrentía y por tanto no sea considerada en los cálculos estadísticos. Tiene un pH muy bajo debido a la acidez del residuo que contiene fijado importantes cantidades de ácido sulfúrico en el mismo, con una elevada concentración de sales solubles.

Cuando esta agua A6 se evapora, las sales (sulfatos hidratados de amonio y otros metales como magnesio, hierro, etc...) precipitan formándose en la superficie de la balsa de residuos los cristales que muestran las figuras 8.13 y 8.14.



Figura 8.13.- Sales hidratadas precipitadas sobre la superficie de la balsa de residuos.



Figura 8.14.- Detalle de la morfología de las sales hidratadas precipitadas.

En la figura 8.13 se aprecia la costra que se forma en la superficie de la balsa, que protege los residuos de la posterior oxidación, y en la figura 8.14 puede verse en detalle la morfología de la misma.

Estos cristales se estudiaron por Difracción de Rayos X. El diagrama es el que muestra la figura 8.15. La interpretación de dicho diagrama arrojó una composición mineralógica de la muestra a base de mohrita: $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, bousingaultita: $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y más sulfatos hidratados de amonio con otros elementos metálicos.

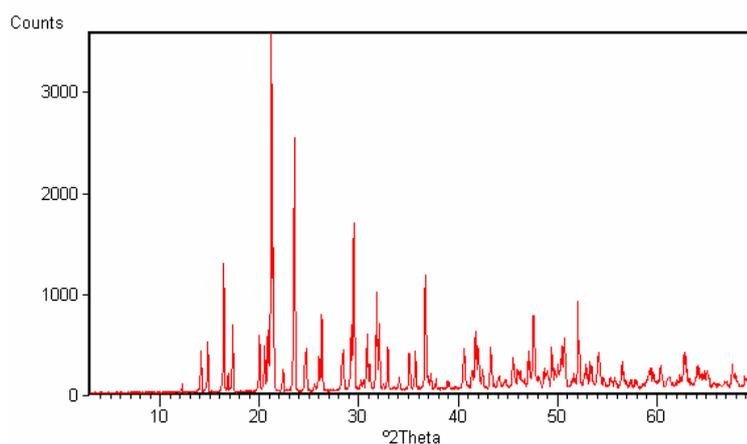


Figura 8.15.- Diagrama de Rayos X de los cristales de la balsa de residuos.

En cuanto a las aguas de escorrentía (A1, A2, A3, A4 y A5), la mayor parte de muestras poseen un pH que ronda la ligera acidez o neutralidad con un valor medio de 6.7.

Los valores de conductividad eléctrica son extremadamente altos, a excepción de la muestra A5 que se encuentra en una zona topográficamente más elevada que las demás y por tanto no sufre aportes laterales de zonas circundantes.

En general se observan elevadísimas concentraciones medias de sales con valores muy dispares entre sí, como avalan las grandes desviaciones estándar que presentan. Destacan notablemente las concentraciones de iones sulfato y amonio en las muestras A2, A3 y A4 siendo también muy altas las del resto de sales. Este hecho está de acuerdo con los valores extremos de conductividad eléctrica de estas muestras. La muestra que posee la menor concentración de sales solubles es A5.

Cuando se comparan los valores de esta tabla con los correspondientes a los SIC apreciamos concentraciones mayores de sales en las aguas de escorrentía. Esto se debe a procesos de alteración supergénica de los materiales que conducen a la formación de sales solubles, fundamentalmente de sulfatos solubles y a su concentración en superficie.

Tras un episodio de lluvia, se produce en primer lugar la alteración química del material (residuos y SIC). En esa alteración química se forman, por procesos de hidratación, sales hidratadas generalmente solubles y ricas en metales pesados que quedan como tales formando eflorescencias en la superficie de los emplazamientos.

Además de estos procesos de hidratación se dan procesos de disolución y de precipitación *in situ* de estas sales, por la acción y evaporación del agua respectivamente, que produce la concentración de las mismas en superficie.

En segundo lugar el agua arrastra y solubiliza dichas sales (las solubles precipitadas y las hidratadas, estas últimas probablemente formadas de aquéllas, que primero precipitaron y después se hidrataron en mayor o menor grado).

Cuando vuelve a llover se repite el proceso, aumentando la concentración de este tipo de sales.

8.2.1.3.2.- Metales solubles en las aguas de escorrentía.

Las menores concentraciones de metal corresponden al arsénico soluble, con valores casi nulos. En segundo lugar se encuentran los valores de plomo, con una concentración media de 4.5 mg/l. Le sigue el cadmio (28.4 mg/l) y finalmente el cinc soluble, que registra un valor medio elevado (757.4 mg/l).

	Pb (mg/l)	Cd (mg/l)	Zn (mg/l)	As (mg/l)
A1	1.0	1.5	226.0	0.0
A2	7.5	60.0	1916.0	0.0
A3	9.6	75.0	1185.0	0.1
A4	3.3	0.9	268.0	0.1
A5	0.9	4.8	192.0	0.0
A6	9.5	145.0	4827.5	6.1
Media	4.5	28.4	757.4	0.0
Desv. Est.	3.9	36.1	769.2	0.0

Tabla 8.12.- Concentración de metales pesados (mg/l) en las aguas de escorrentía.

La tabla 8.13 muestra la matriz de correlación de Pearson realizada con los distintos parámetros determinados, con el fin de conocer las posibles relaciones que puedan establecer.

Se aprecian numerosas correlaciones entre las que cabe destacar la relación inversa que presenta el pH con los metales estudiados, a excepción de arsénico que no se correlaciona. Según esto, las muestras que presentan los valores de pH más bajos, es decir las aguas más ácidas, tienen las mayores concentraciones de metal, tal como podemos observar en las muestras A2 y A3.

La conductividad eléctrica presenta correlaciones directas con los metales y, como era de esperar, con prácticamente todas las sales solubles: sodio, amonio, cloruros, nitratos y sulfatos. Estos sulfatos proceden de la oxidación de sulfuros y solubilización de sulfatos solubles formados en procesos anteriores.

El plomo se correlaciona positivamente con cadmio y cinc; estos dos últimos, a su vez, también establecen relación directa entre sí, de manera que las muestras que presentan los mayores contenidos de uno de ellos también poseen los mayores contenidos de los otros.

	pH	CE	Pb	Cd	Zn	As	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻
CE	-0.545													
Pb	-0.678	*0.921												
Cd	*-0.733	*0.782	**0.962											
Zn	**0.958	*0.702	*0.839	*0.879										
As	-0.390	*0.947	*0.775	0.575	0.507									
Na⁺	-0.162	*0.792	*0.830	*0.755	0.400	*0.710								
NH₄⁺	-0.536	**0.983	**0.959	*0.846	*0.703	*0.915	*0.868							
K⁺	**0.968	0.417	0.526	0.590	*0.900	0.256	-0.036	0.374						
Ca²⁺	*-0.840	0.523	0.510	0.500	*0.822	0.380	-0.007	0.422	*0.918					
Mg²⁺	0.078	0.687	0.362	0.100	0.047	*0.817	0.466	0.592	-0.116	0.189				
F⁻	-0.203	0.676	*0.813	*0.813	0.442	0.527	**0.963	*0.780	0.011	-0.022	0.228			
Cl⁻	-0.315	*0.853	*0.833	*0.751	0.564	0.698	*0.833	*0.844	0.233	0.412	0.582	*0.793		
NO₃⁻	-0.452	**0.952	**0.957	*0.864	0.656	*0.853	**0.931	**0.983	0.287	0.343	0.554	*0.869	*0.903	
SO₄²⁻	-0.508	**0.981	**0.959	*0.849	0.690	*0.902	*0.887	**0.998	0.350	0.412	0.598	*0.804	*0.876	**0.992

Tabla 8.13.- Matriz de correlación de Pearson entre metales y sales solubles.
(*) p<0.05; (**) p<0.001

8.3.- Movilización natural de material particulado por acción del viento.

El transporte de materia particulada puede suponer la contaminación de las aguas y de los terrenos cercanos, pero además, desde una perspectiva toxicológica, el material particulado transportado por el aire tiene importantes implicaciones desde el punto de vista de la salud, básicamente a través de la inhalación de pequeñas partículas de 10 micras de diámetro o menos que pueden ser absorbidas en la región alveolar del pulmón (Bilos et al., 2001), por lo que representa una amenaza para la salud pública.

Entre la gran variedad de partículas atmosféricas destacamos, por ser objeto de este estudio, las de minerales transportados por el aire ya que tienen elevadas concentraciones de muchos elementos traza como plomo, cadmio, cinc, cromo, níquel, manganeso y cobre, y por tanto, son consideradas de sumo interés para la salud (Bilos et al., 2001).

El comportamiento de las partículas minerales que entran en el sistema respiratorio depende de su tamaño y forma, de manera que cuando muestran una forma más o menos esférica, sólo aquellas que tienen un diámetro menor que 5 micras alcanzarán las partes distales del pulmón: los alveolos pulmonares (Fubini, B. y Otero Areán, C., 1999).

Los modelos de toxicidad de las partículas minerales difieren en muchos aspectos de los de los gases. Un aspecto importante es que estas partículas, generalmente de baja solubilidad, no actúan en forma molecular sino como una partícula entera (Muhle, H. y Mangelsdorf, I., 2003).

Además del número de fibras, su longitud y diámetro son importantes para los efectos tóxicos (Muhle, H. y Mangelsdorf, I., 2003). La mayoría de fibras

minerales tienen un diámetro que va desde unas pocas micras a varios cientos y, aunque se ha sugerido que las fibras de diámetro menor de 0.25 micras y longitud mayor de 8 micras son más carcinogénicas que las más cortas y delgadas, la hipótesis no está libre de controversia (Fubini, B. y Otero Areán, C., 1999).

Existen muchos modos de clasificar una sustancia química tóxica: por la determinación de sus consecuencias, normalmente en dos categorías: efectos cancerígenos y no cancerígenos, por el órgano de destino: riñón, pulmón, cerebro, etc., por sus efectos inmediatos o diferidos, reversibles o irreversibles, locales o sistémicos, etc. (LaGrega et al., 1996b). En la siguiente tabla se recogen sucintamente algunas consecuencias nocivas de los metales pesados estudiados.

Sustancia tóxica	Efectos	
	Cancerígenos	No Cancerígenos
Arsénico	Cáncer de pulmón	Daños en el hígado, fibrosis pulmonar, daños neurológicos
Cadmio	Cáncer de pulmón (animales de laboratorio)	Daños en riñones, osteoporosis, anemia
Plomo	Tumores en el riñón (animales de laboratorio)	Peso de nacimiento reducido, anemia, aumento de la tensión sanguínea, daños en el cerebro y riñones, disminución de la capacidad de aprendizaje.

Tabla 8.14.- Consecuencias nocivas de la inhalación de arsénico, cadmio y plomo. Modificada de LaGrega et al., 1996b.

El hecho de que estas partículas menores de 5 micras sean lo suficientemente pequeñas para alcanzar los alveolos, en donde pueden experimentar diferentes procesos (Fubini, B. y Otero Areán, C., 1999) y sean utilizadas en los análisis de riesgos por inhalación, nos ha llevado a abordar su estudio en las muestras consideradas en este trabajo llevando a cabo la separación, caracterización química y mineralógica y estudio de la fracción de metal soluble ya que hay evidencias

recientes de que el contenido de metales en la fracción soluble puede inducir lesión pulmonar (Adamson et al., 1999).

La naturaleza de las partículas transportadas por el viento en el caso de los residuos y suelos estudiados es la siguiente:

- por una parte se trata de partículas minerales heredadas del residuo o del suelo,
- y por otra, de aquellas partículas de origen secundario formadas al precipitar las sales disueltas por las aguas de lluvia.

8.3.1.- Material particulado heredado menor de 5 micras de residuos procedentes de la hidrometalurgia del cinc.

La tabla 8.15 muestra los porcentajes de la fracción menor de 5 micras en los residuos estudiados, con un valor medio del 20.7% y desviación estándar de 17.3%.

Muestra	R1 ₅	R2 ₅	R3 ₅	R4 ₅	R5 ₅	R6 ₅	R7 ₅
% Fracción < 5 μm	57.0	28.5	15.3	10.1	8.6	11.2	14.4

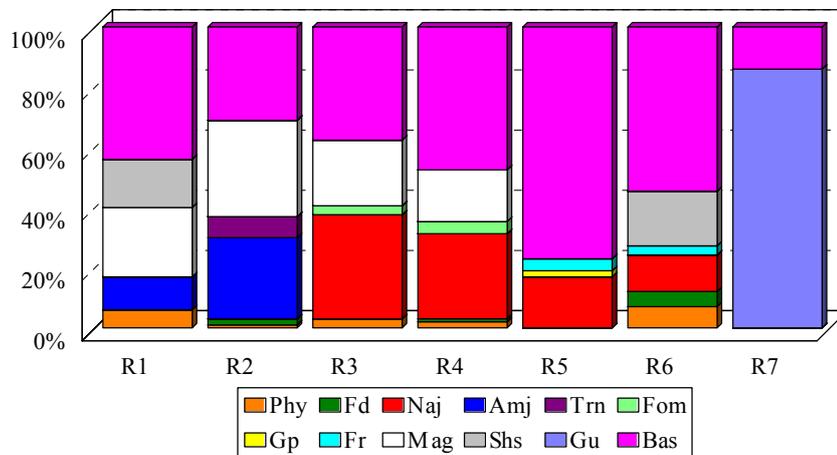
Tabla 8.15.- Porcentaje de la fracción menor de 5 micras en residuos de la hidrometalurgia del cinc.

8.3.1.1.- Mineralogía de la fracción menor de cinco micras.

La composición mineralógica de la fracción menor de cinco micras de los residuos de la hidrometalurgia del cinc aparece reflejada en la figura 8.16.

Vemos una mineralogía que recuerda la del residuo en cuanto a la presencia de filosilicatos, feldspatos, natrojarosita, amoniojarosita, franklinita, yeso y sulfatos hidrosolubles como bousingaultita: $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, lecontita: $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y mohrita: $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, aunque aparecen nuevos minerales como fosfamita: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ en las muestras R3 y R4, mascagnita: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y trona: $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. También aparecen sulfatos hidratados como basanita: $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, y gunningita: $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Todos estos sulfatos son minerales muy solubles en agua que cristalizan nuevamente al evaporarse la suspensión (Navarro, M. C., 2004).



Phy: Filosilicatos a 10 Å; Fd: Feldespatos; Naj: Natrojarosita; Amj: Amoniojarosita; Trn: Trona; Fom: Fosfamita; Gp: Yeso; Fr: Franklinita; Mag: Mascagnita; Shs: Sulfatos hidrosolubles; Gu: Gunningita; Bas: Basanita.

Figura 8.16.- Composición mineralógica (%) de la fracción menor de 5 micras de los residuos de la hidrometalurgia del cinc.

Se observa la presencia de basanita en todas las muestras. La presencia de basanita en favor de yeso se debe a la deshidratación parcial de este último como consecuencia del secado de la suspensión en la estufa.

En la fracción menor de cinco micras es importante destacar la presencia de especies mineralógicas que contienen Fe en cualquiera de sus dos estados de oxidación: Fe^{3+} en amoniojarosita (presente en R1₅ y R2₅), natrojarosita (en R3₅ y R4₅), franklinita (en R5₅ y R6₅) y Fe^{2+} en mohrita en R6₅, porque la existencia de Fe en partículas minerales (tanto Fe^{2+} como Fe^{3+}), incluso en cantidades catalíticas, parece ser el principal factor causante de inflamación pulmonar aguda y carcinogénesis ya que los iones del hierro pueden generar radicales libres $OH\cdot$ por el siguiente mecanismo (Fubini, B. y Otero Areán, C., 1999):

8.3.1.2.- Metales pesados en la fracción menor de cinco micras.

Los contenidos de cinc, plomo, cadmio y arsénico en esta fracción se dan en la tabla 8.16.

	Zn₅ (mg/kg)	Pb₅ (mg/kg)	Cd₅ (mg/kg)	As₅ (mg/kg)
R1 ₅	17456	380	641	102
R2 ₅	8569	621	656	125
R3 ₅	4721	249	841	338
R4 ₅	9567	136	584	132
R5 ₅	26786	407	189	277
R6 ₅	30693	188	252	325
R7 ₅	180279	364	867	32
Media	39724	335	576	190
Desv. Est.	62724	162	265	121

Tabla 8.16.- Contenidos de metal en la fracción menor de cinco micras (mg/kg).

En R7₅ se ha producido una reconcentración de cinc lo que indica que en esta muestra el metal se encuentra concentrado en la fracción más fina.

En cuanto a cadmio, en general, en las muestras correspondientes a residuos de la hidrometalurgia de épocas más recientes, se produce una concentración de cadmio en la fracción menor de cinco micras mientras que en el caso de las muestras de residuos más antiguos no se produce este efecto, probablemente porque en éstas el metal se encuentra más mineralizado y no se encuentra ligado a especies solubles, pulverulentas y que ya han sido movilizadas por el viento.

8.3.2.- Material particulado heredado menor de 5 micras de suelos industriales contaminados.

Los porcentajes de la fracción menor de 5 micras quedan expuestos en la tabla 8.17, con un valor medio de 18.5% y desviación estándar de 7.0%.

Muestra	SIC1 ₅	SIC2 ₅	SIC3 ₅	SIC4 ₅	SIC5 ₅	SIC6 ₅	SIC7 ₅	SIC8 ₅
% Fracción < 5 μm	23.3	18.4	9.0	17.1	10.1	9.2	25.0	24.7

Muestra	SIC9 ₅	SIC10 ₅	SIC11 ₅	SIC12 ₅	SIC13 ₅	SIC14 ₅	SIC15 ₅	SIC16 ₅	SIC17 ₅
% Fracción < 5 μm	18.5	10.7	10.0	18.6	20.7	26.2	33.6	21.8	16.9

Tabla 8.17.- Porcentaje de la fracción menor de 5 micras.

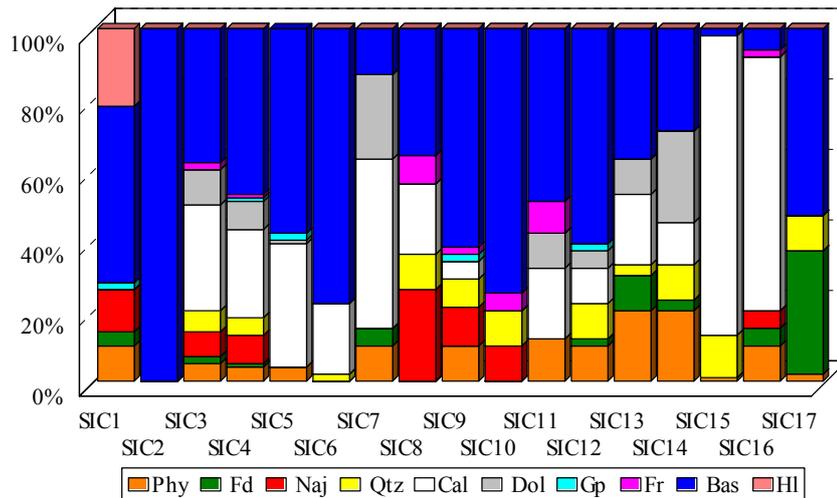
8.3.2.1.- Mineralogía de la fracción menor de cinco micras.

La composición mineralógica de la fracción menor de cinco micras de los SIC aparece reflejada en la figura 8.17.

La mineralogía de la fracción menor de cinco micras recuerda la de la muestra original en cuanto a la presencia de filosilicatos, feldespatos, cuarzo, natrojarosita, calcita, dolomita, franklinita y yeso, aunque aparecen nuevos minerales como basanita: $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ y halita: NaCl , en SIC1₅.

Como en los residuos, se observa la presencia de basanita en todas las muestras. Ya se ha comentado que la presencia de basanita en favor de yeso es atribuida a la deshidratación parcial de este último como consecuencia del secado de

la suspensión a 105°C o bien a la recristalización del sulfato de calcio disuelto que no lo hace como yeso sino como basanita.



Phy: Filosilicatos a 10 Å; Fd: Feldespatos; Naj: Natrojarosita; Qtz: Cuarzo; Cal: Calcita; Dol: Dolomita; Gp: Yeso; Fr: Franklinita; Bas: Basanita; HI: Halita.

Figura 8.17.- Composición mineralógica (%) de la fracción menor de cinco micras.

Las muestras SIC1₅, SIC3₅, SIC4₅, SIC8₅, SIC9₅, SIC10₅, SIC11₅ y SIC16₅ presentan especies mineralógicas que contienen Fe (natrojarosita y/o franklinita) susceptibles de desencadenar las reacciones del ciclo de Haber-Weiss, expuestas en el epígrafe correspondiente a los residuos.

Otro aspecto importante es la presencia de cuarzo, calcita y dolomita en determinadas muestras ya que la inhalación de partículas minerales de sílice y polvos carbonáceos, entre otros, representan un riesgo potencial para la salud ya que pueden desencadenar una respuesta patológica del sistema respiratorio.

Sin embargo, mientras que calcita y dolomita (compuestos de CaCO_3) pueden ser total o parcialmente disueltos en los pulmones por fluidos lisosomales que poseen pH ácido (Fubini, B. y Otero Areán, C., 1999) no ocurre lo mismo con el cuarzo ni con la franklinita, que es sumamente estable e insoluble en la mayoría de medios ácidos, básicos y quelatantes (Leclerc et al., 2003)..

8.3.2.2.- Metales pesados en la fracción menor de cinco micras.

La tabla 8.18 muestra los contenidos de cinc, plomo, cadmio y arsénico en esta fracción.

	Zn₅ (mg/kg)	Pb₅ (mg/kg)	Cd₅ (mg/kg)	As₅ (mg/kg)
SIC1 ₅	18255	552	677	156
SIC2 ₅	2996	115	25	13
SIC3 ₅	3785	316	17	9
SIC4 ₅	2335	725	21	11
SIC5 ₅	2133	298	15	3
SIC6 ₅	3341	193	9	31
SIC7 ₅	8065	338	28	242
SIC8 ₅	31543	1260	78	512
SIC9 ₅	12051	121	11	86
SIC10 ₅	28452	622	516	177
SIC11 ₅	9792	306	37	127
SIC12 ₅	2208	17	10	35
SIC13 ₅	13541	914	19	121
SIC14 ₅	9667	104	30	31
SIC15 ₅	3436	246	7	50
SIC16 ₅	27989	483	80	211
SIC17 ₅	6269	220	13	21
Máx.	31543	1260	677	512
Mín.	2133	17	7	3
Media	10933	402	94	108
Desv. Est.	9914	327	193	129

Tabla 8.18.- Contenidos de metal (mg/kg) en la fracción menor de cinco micras.

Es interesante reseñar que en nueve de las diecisiete muestras se produce reconcentración de algún metal, siendo cinc y arsénico los que experimentan el mayor aumento en esta fracción soluble, haciéndolo a la vez en las muestras SIC7₅, SIC11₅, SIC13₅, SIC15₅ y SIC16₅. Los metales plomo y cadmio sólo se reconcentran en una muestra, en SIC7₅ y SIC1₅ respectivamente. Esto indica que en las citadas muestras los metales se encuentran en la fracción más fina.

8.3.3.- Partículas de origen secundario formadas por precipitación de sales solubles en residuos.

En la mayor parte de los residuos estudiados existe una alta concentración de sales, fundamentalmente sulfatos, que por acción del agua se solubilizan y al evaporarse ésta, precipitan y forman unos cristales muy finos, cuyas posibilidades de tamaño de cristalización son variadas, que se ha considerado interesante mostrar en este trabajo.

Tratando de conseguir unas condiciones de cristalización rápidas y homogéneas para todas las muestras, por supuesto a una temperatura mayor que la que pueda existir a temperatura ambiente, y con el fin de obtener cristales de menor tamaño a los que se formarían a temperatura ambiente, se procedió a secar las muestras a 105°C.

En el caso del residuo R1 (figura 8.18) aparecen numerosos cristales aciculares de color blanco, entramados entre sí cuya morfología recuerda, en cierta medida a la de la flor diente de león, con una especie de nudo central del que parten los cristalitos de forma de aguja.

La medida de longitud (μm) de los cristales se realizó al azar y en número muy elevado desde el citado nudo hasta el extremo de cada una de las agujitas de cada cristal, para después someter los citados valores a medidas estadísticas. Se obtuvo que el valor medio de longitud de los cristalitos es 231 μm y la desviación estándar es 64 μm .

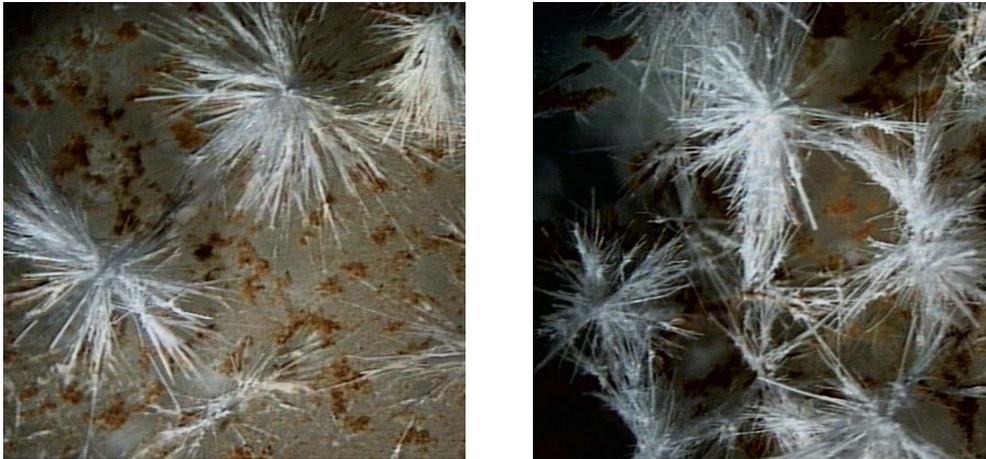


Figura 8.18.- Cristales correspondientes al residuo R1.

Los cristallitos de R2 tienen, como puede verse en la figura 8.19, una morfología muy parecida a la de los cristales de la muestra R1. De nuevo se trata de cristales aciculares de color blanco con una longitud media de las fibras de $157\ \mu\text{m}$ y una desviación estándar no muy elevada de $57\ \mu\text{m}$.



Figura 8.19.- Cristales correspondientes al residuo R2.

En cuanto a R3, los cristales aciculares (figura 8.20), muy grandes, tienen forma estrellada; son también de color blanco. La longitud media de las fibras es de 331 μm y su desviación estándar es 126 μm .

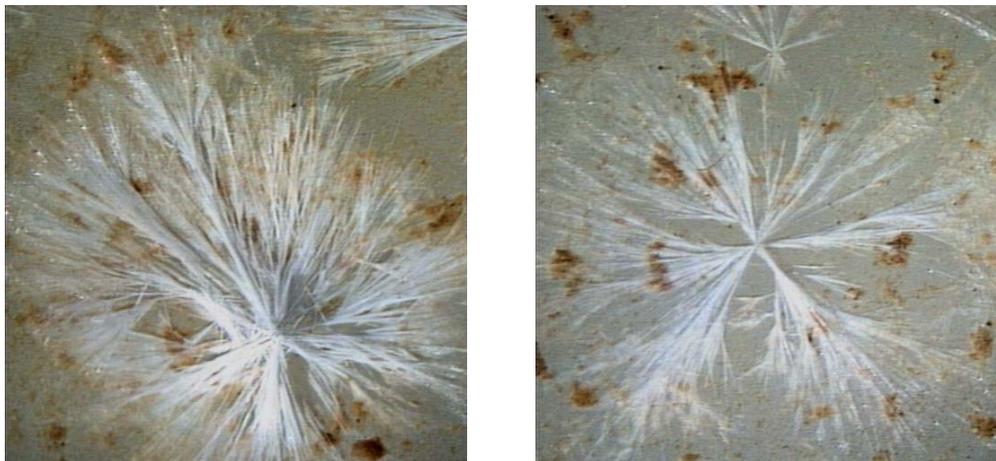


Figura 8.20.- Cristales correspondientes al residuo R3.

La muestra R4 (figura 8.21) presentó cristalitas aciculares blancas distribuidos uniformemente en la base del cristalizador de distinto tamaño, formando lacitos, los de menor tamaño, y flores muy vistosas que recuerdan a la diente de león, los de tamaño mayor. La longitud media de las fibras es de 68 μm y la desviación estándar es 31 μm .

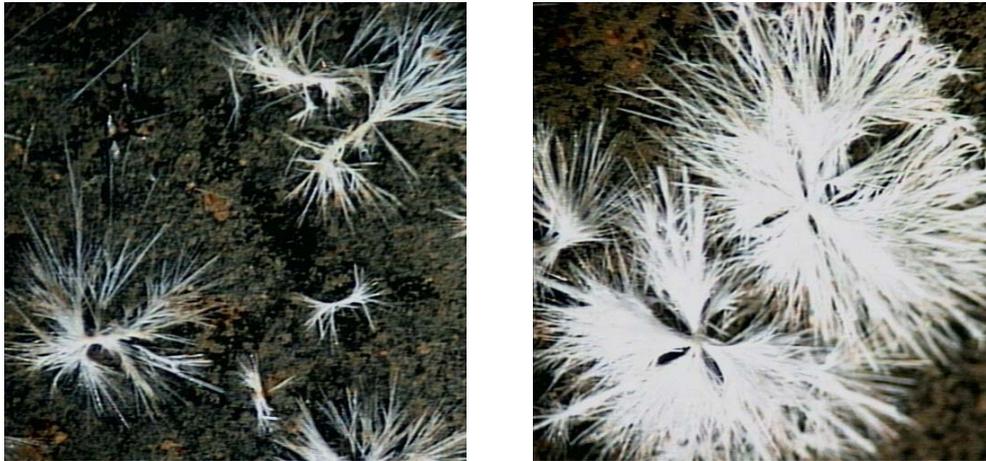


Figura 8.21.- Cristales correspondientes al residuo R4.

En el caso de R5, muestra con bajo contenido en sales solubles, se obtuvieron pequeños cristales aciculares distribuidos sobre toda la superficie del cristalizador formando estrellitas de longitud media $15\ \mu\text{m}$ y desviación estándar $6\ \mu\text{m}$ y, aunque en la figura 8.22 no se aprecia, también aparecieron fibras sueltas en la superficie del cristalizador.



Figura 8.22.- Cristales correspondientes al residuo R5.

Las fibras que formaban los cristales de color blanco, aciculares y bastante grandes de R6 (figura 8.23), cuyo crecimiento (visto con el microscopio desde arriba) es vertical, en forma de cabaña india poseían una longitud media de 33 μm , con una desviación estándar de 18 μm .



Figura 8.23.- Cristales correspondientes al residuo R6.

Finalmente, la muestra R7 presenta agrupaciones botroidales y filiformes de color blanco, distribuidos por toda la superficie y paredes del cristalizador. Vistos al microscopio dan sensación de dureza por tener encostramientos (figura 8.24). Los más grandes tienen crecimiento vertical y sus formas son muy variadas. Se tiene la sensación de que por algún motivo desconocido se produjo la disolución y posterior recristalización de las sales, motivo por el cual presentan esta morfología. No se tienen medidas de su longitud.

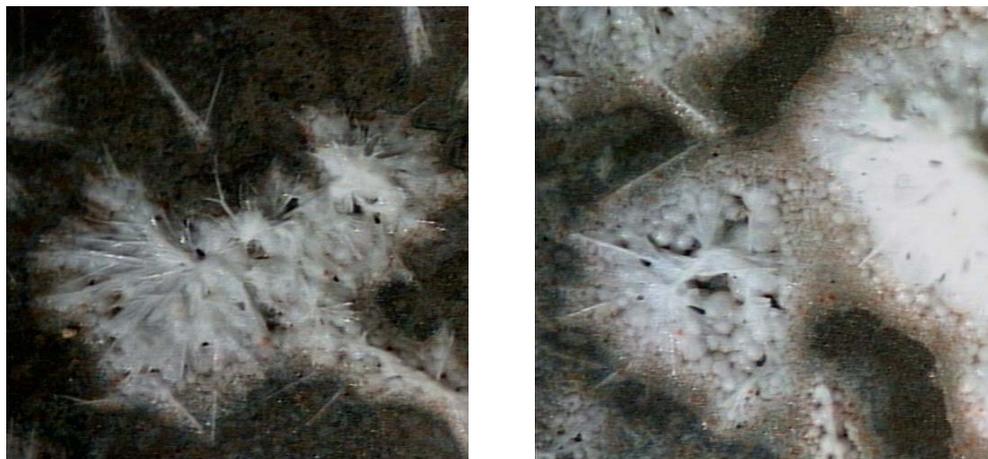


Figura 8.24.- Cristales correspondientes al residuo R7.