

***Capítulo VII***  
***Caracterización química y mineralógica de***  
***los materiales***

*“Ya que vamos a compartir nuestras vidas tan íntimamente con estos compuestos químicos – alimentándonos de ellos y bebiéndolos, siendo asimilados por las mismas entrañas de nuestros huesos – sería conveniente conocer algo sobre su naturaleza y su poder”.*

Rachel Carson (1907-1964, bióloga y escritora estadounidense)

### **7.1.- Residuos de la hidrometalurgia del cinc.**

Los residuos procedentes del proceso electrolítico de obtención de cinc estudiados en este trabajo son materiales de naturaleza, granulometría y composiciones química y mineralógica variadas como consecuencia tanto de las modificaciones que a lo largo del tiempo ha sufrido el proceso productivo del metal en alguna de sus etapas, como de las circunstancias que han condicionado los procesos de alteración de tales residuos, provocados por los agentes climáticos.

### 7.1.1.- Características generales de las muestras.

La tabla 7.1 recoge los resultados de las determinaciones analíticas generales de los residuos seleccionados.

	pH (H2O)	pH (KCl)	CE (dS/m)
R1	3.97	3.80	32.10
R2	3.59	3.54	35.40
R3	4.38	4.36	50.40
R4	6.50	6.50	12.90
R5	6.93	6.84	2.88
R6	7.02	6.81	9.36
R7	6.23	5.75	27.10
<b>Media</b>	5.52	5.37	24.31
<b>Desv. Est.</b>	1.48	1.44	16.76

Tabla 7.1.- Características analíticas generales.

El pH de las muestras varía desde ácido (muestras R1, R2 y R3) a neutro.

Los altos valores de CE ponen de manifiesto la presencia de sales solubles en elevadas concentraciones, pese a no estar fácilmente identificadas por DRX en todas las muestras, siendo R5 y R3 las muestras que presentan el menor y el mayor contenido salino respectivamente. Estas sales son mayoritariamente sulfatos de  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ , acompañados de cantidades variables de cadmio. Son muy solubles y con un elevado grado de hidratación como se comenta más adelante (tabla 8.1).

En cuanto al análisis granulométrico (tabla 7.2), R2, R4, R5, R6 y R7 tienen textura franco limosa (textura media), R3 tienen textura franco arcillo limosa (textura moderadamente fina) y R1 posee textura arcillo limosa (textura fina).

Muestra	<2 µm	2-20 µm	20-50 µm	50-100 µm	100-250 µm	250-500 µm	500-1000 µm	1000-2000 µm	>2000 µm
R1	52.6	8.5	34.8	2.7	1.4	0.1	0.0	0.0	0.0
R2	22.6	9.0	65.4	1.8	1.0	0.2	0.0	0.0	0.0
R3	9.9	13.5	34.6	18.3	18.3	4.5	0.8	0.0	0.0
R4	5.0	35.9	29.3	13.6	11.5	3.4	1.1	0.2	0.0
R5	3.6	52.4	16.8	13.7	8.6	3.3	1.5	0.2	0.0
R6	6.2	44.0	33.1	8.6	5.7	1.5	0.7	0.2	0.0
R7	8.5	44.5	12.4	17.3	12.0	3.5	1.5	0.3	0.0

Tabla 7.2.- Granulometría de las muestras seleccionadas.

### 7.1.2.- Composición química.

El análisis de la composición química (tabla 7.3) muestra dos grandes grupos. Uno de ellos se caracteriza por bajos contenidos en ZnO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Na<sub>2</sub>O (muestras R1, R2 y R3); el otro se caracteriza por proporciones más elevadas en estos elementos (muestras R5 y R6). La muestra R4 presenta características diferentes ya que tiene un alto contenido en CaO y SO<sub>3</sub>. La muestra R7 se puede considerar dentro del grupo de R5 y R6 pese a que posee un menor contenido en SiO<sub>2</sub> y un mayor contenido en MnO<sub>2</sub> y MgO que R5 y R6.

Todo esto queda reflejado en la figura 7.1. Se trata de un diagrama de caja con bigotes que representa la variabilidad de los contenidos de componentes mayoritarios en los residuos de la hidrometalurgia del cinc. Como ya se comentó en el capítulo V, la línea intermedia corresponde a la mediana, las superiores e inferiores corresponden a los respectivos cuartiles superior e inferior y los

denominados bigotes corresponden a los valores extremos de la serie de datos que pueden considerarse todavía normales, y que son los que se alejan del cuartil más próximo en 1,5 veces el recorrido intercuartílico, como máximo. También aparecen representados por un aspa los valores extremos que quedan más allá de los bigotes.

Se observa que los valores de Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> y CaO presentan una gran dispersión mientras que el resto presentan valores más homogéneos.

	ZnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>
R1	4.9	16.9	4.0	1.1	0.3	1.2	5.8	0.1	19.5	0.2	2.3	0.0	0.4
R2	4.0	16.8	4.1	1.1	0.2	1.2	5.8	0.1	19.3	0.2	2.3	0.0	0.4
R3	3.4	16.7	3.9	0.5	0.3	0.7	4.3	0.0	19.3	0.1	1.1	0.0	0.4
R4	7.9	15.3	2.6	1.3	0.5	2.0	8.7	0.0	23.3	0.3	7.1	0.1	1.1
R5	10.9	13.1	2.8	4.1	0.5	3.1	12.8	0.1	17.9	0.6	5.9	0.2	0.3
R6	9.9	16.3	3.1	3.4	0.6	2.5	12.4	0.1	16.6	0.5	4.1	0.2	0.9
R7	12.8	9.9	2.5	4.3	2.4	1.1	5.7	0.0	20.0	0.3	1.5	0.1	2.1
<b>Media</b>	7.7	15.0	3.3	2.3	0.7	1.7	7.9	0.1	19.4	0.3	3.5	0.1	0.8
<b>Desv. Est.</b>	3.7	2.6	0.7	1.6	0.8	0.9	3.5	0.1	2.1	0.2	2.3	0.1	0.6

Tabla 7.3.- Composición química (%) de los residuos de la hidrometalurgia del cinc.

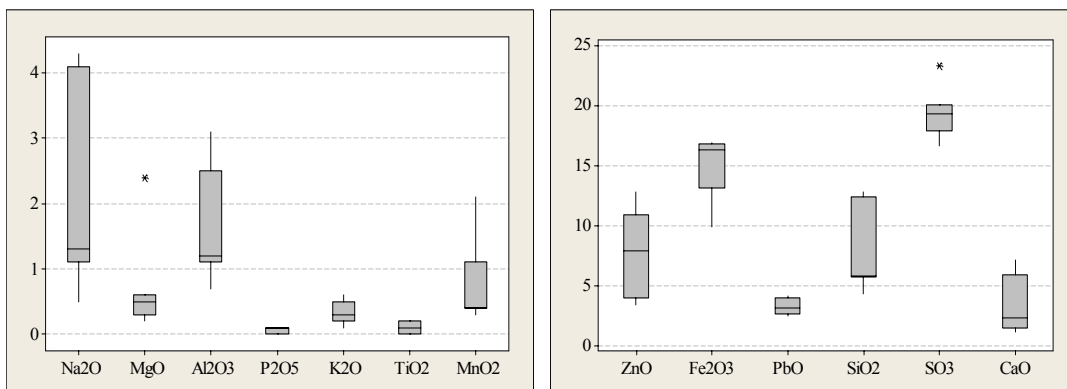


Figura 7.1.- Gráfico de comparación múltiple de componentes.

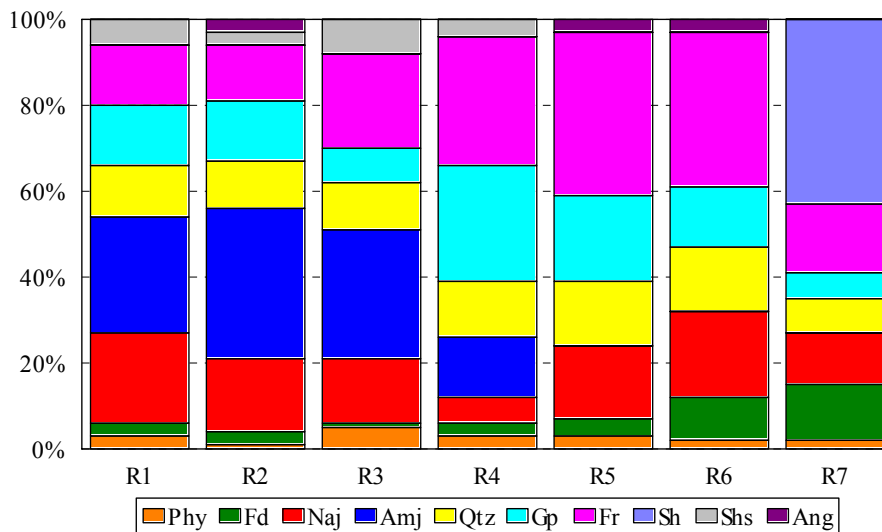
### 7.1.3.- Composición mineralógica.

La figura 7.2 muestra la composición mineralógica de las muestras estudiadas. En líneas generales se observa una mineralogía variada por el número de fases identificadas y los diferentes contenidos de cada una de las mismas.

La mineralogía de estos residuos arroja resultados esperados a priori, de acuerdo con el proceso de obtención hidrometalúrgico del cinc ya que durante la calcinación, la blenda es transformada a franklinita o ferrita de cinc:  $ZnO \cdot Fe_2O_3$  (Claassen, et al., 2002) ya que el hierro siempre se encuentra presente en las menas de cinc como impureza (Montanaro et al., 2001). Por otra parte, la presencia de jarositas (sódica:  $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$  y amónica:  $NH_4Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ ) pone de manifiesto que de los tres procesos de precipitación y eliminación de hierro propuestos en la bibliografía, los residuos estudiados en este trabajo proceden de un proceso de precipitación jarosítica. En este proceso el hierro es precipitado de una solución de lixiviación ácida a elevadas temperaturas (95-97 °C) en presencia de  $Na^+$  o  $NH_4^+$  (Ismael, M. R. C. y Carvalho, J. M. R., 2003). Por razones de tipo económico, la mayoría de las jarositas se basan en  $Na^+$  o  $NH_4^+$ , aunque la jarosita potásica es la más estable de todos los compuestos tipo jarosita (Stoffregen et al., 2002; Dutrizac, J. E., 2004). El yeso:  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  es posible que proceda de la neutralización de lixiviados ácidos con cal, efectuada con el objeto de eliminar sulfato. Completa la mineralogía de las muestras sulfatos hidrosolubles representados por  $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , anglesita:  $PbSO_4$ , cuarzo:  $SiO_2$ , trazas de filosilicatos a 10Å y feldespatos.

Las proporciones varían según las muestras, siendo la amoniojarosita la fase más abundante en R1, R2 y R3 y la franklinita en R4, R5 y R6. En la muestra R7 se pone de manifiesto la presencia de un sulfato hidratado de metal divalente ( $XSO_4 \cdot nH_2O$ , donde  $X = Zn^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Cd^{2+} \dots$ ) siendo la starkeyita:

MgSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O el sulfato cuya ficha del J.C.P.D.S (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) mejor se ajusta al diagrama de picos de la muestra. Este aporte de magnesio puede deberse a las aguas utilizadas en el proceso que contienen dicho componente.



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

Figura 7.2.- Composición mineralógica de los residuos.

En R1, R2, R3 y R4 la presencia de sulfato de amonio y cinc hexahidratado nos indica que el amoníaco tiene un gran protagonismo como agente de precipitación del Fe<sup>3+</sup> en el proceso productivo.

Los minerales relacionados con la obtención de cinc son la franklinita, el yeso y las jarositas (natro y amoniojarosita). Los silicatos y cuarzo son minerales aportados bien externamente por mezcla o sedimentación de partículas.

El yeso está presente en todas las muestras en concentraciones variables siendo su proporción escasa (6-14%) en las muestras R1, R2, R3 y R7 y media en el resto.

Las jarositas son los sulfatos más característicos de estos residuos. Están representadas por los términos natrojarosita (presente en todas las muestras) y amoniojarosita (presente en las muestras R1, R2, R3 y R4).

La presencia o ausencia de amoniojarosita faculta a distinguir dos grupos de residuos: uno con amoniojarosita, con presencia identificada de sulfato de amonio y cinc y con escasa representación de minerales silicatados (R1, R2, R3 y R4), y otro grupo, con ausencia de amoniojarosita, contenidos elevados de franklinita y una mayor presencia de minerales silicatados (R5 y R6). La muestra R7 también pertenecería a este grupo si se prescindiera de su contenido en sulfato soluble que al encontrarse en tal alta proporción enmascaran las proporciones del resto de los componentes presentes en la misma.

Las fases de amonio identificadas en el primer grupo sugieren la relación entre estas muestras y los procedimientos de fabricación del cinc metálico, utilizando en un caso  $\text{NH}_4\text{OH}$  como agente de precipitación del  $\text{Fe}^{3+}$  y en el otro sólo  $\text{NaOH}$ .

La utilización de una sola base ( $\text{NaOH}$ ) corresponde a un proceso más antiguo de fabricación con un rendimiento menor ya que son los residuos que mayor concentración en cinc y en franklinita presentan, correspondiendo a los residuos más modernos la precipitación con  $\text{NH}_4\text{OH}$  y la presencia de amoniojarosita.

A juzgar por los menores contenidos en cinc y franklinita de estos residuos más recientes es de suponer que en los últimos tiempos ha mejorado el proceso de recuperación de cinc con la realización de la lixiviación ácida en caliente (90-95°C) durante 2-4 horas (Ramachandra Sarma et al., 1976; Claassen et al., 2002) en la que



no solo se disuelve el cinc sino también el hierro asociado a la ferrita de cinc (franklinita) formado en la etapa de tostación del ZnS.

Los minerales silicatados cristalizados están representados por el cuarzo como mineral más abundante siendo su proporción relativa escasa en todos los casos (8-15%). Le acompañan filosilicatos y feldespatos en calidad de trazas para la mayoría de los residuos si bien la proporción de feldespatos es mayor en residuos más antiguos (R6 y R7). No cuantificados existen sílice coloidal y otros amorfos de hierro formados en el proceso de lixiviación.

Se ha efectuado una matriz de correlación de Pearson entre la composición química y la mineralogía que constituye los residuos de la hidrometalurgia del cinc (tabla 7.4, Anexo Tablas).

De dicha tabla se puede deducir que aquellas muestras que presentan los mayores contenidos en  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  y  $\text{TiO}_2$ , presentan las mayores proporciones de feldespatos, franklinita y natrojarosita y menores en amoniojarosita.

MgO muestra un coeficiente de correlación positivo y muy alto, como era de esperar, con la starkeyita.

Igualmente,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  presentan una buena correlación directa entre sí ya que forman parte de minerales de la arcilla y/o silicatos, tal como confirman los coeficientes de correlación positivos entre estos dos y  $\text{K}_2\text{O}$ , CaO o  $\text{TiO}_2$ .

El  $\text{SO}_3$  está presente en diferentes formas de sulfatos e hidroxisulfatos en todas las muestras, por lo que no muestra correlaciones significativas con ninguno de los minerales.

Ver ANEXO TABLAS

#### 7.1.4.- Contenidos totales de metales pesados.

En la siguiente tabla se reflejan los contenidos totales de cinc, hierro, plomo, cadmio y arsénico que presentan los residuos estudiados.

	Zn (%)	Fe (%)	Pb (%)	Cd (mg/kg)	As (mg/kg)
R1	4.9	16.9	4.0	502	1524
R2	4.0	16.8	4.1	434	2086
R3	3.4	16.7	3.9	777	1874
R4	7.9	15.3	2.6	479	944
R5	10.9	13.1	2.8	451	1095
R6	9.9	16.3	3.1	713	990
R7	12.8	9.9	2.5	968	580
<b>Media</b>	7.7	15.0	3.3	618	1299
<b>Desv. Est.</b>	3.7	2.6	0.7	205	545

Tabla 7.5.- Contenido total en metales pesados.

Los contenidos en metales pesados son bastante elevados, con gran variabilidad cualitativa y cuantitativa de unos residuos a otros. El Zn oscila entre un valor mínimo del 3.4% y un máximo del 12.8% y en el caso del Fe entre un 9.9% y un 16.9%. Se observan contenidos totales de Pb, Cd y As elevados en todos los casos dada su problemática contaminante, siendo los rangos de concentración de Cd y As bastante amplios tal como muestran las elevadas desviaciones estándar que presentan.

**7.1.5.- Relación entre el contenido total en metales pesados, granulometría y composición mineralógica.**

Se ha efectuado una matriz de correlación de Pearson entre el contenido total de metales pesados, granulometría y la mineralogía de los residuos (tabla 7.6).

	Pb	Cd	As	Zn	Fe	arcilla	limo	arena	Phy	Fd	Naj	Amj	Qtz	Gp	Fr	Sh	Shs
<b>Cd</b>	-0.315																
<b>As</b>	**0.934	-0.414															
<b>Zn</b>	*-0.897	0.387	** -0.923														
<b>Fe</b>	*0.756	-0.515	*0.742	*-0.839													
<b>arcilla</b>	*0.709	-0.041	0.447	-0.577	0.691												
<b>limo</b>	0.219	-0.159	0.466	-0.150	-0.116	-0.483											
<b>arena</b>	** -0.956	0.165	*-0.851	*0.759	-0.684	*-0.750	-0.217										
<b>Phy</b>	-0.247	0.208	-0.184	0.173	-0.186	-0.160	0.018	0.166									
<b>Fd</b>	*-0.752	0.443	*-0.774	*0.916	-0.655	-0.438	-0.060	0.535	-0.494								
<b>Naj</b>	-0.572	-0.006	*-0.748	*0.716	-0.398	-0.032	-0.549	0.454	-0.133	0.001							
<b>Amj</b>	0.414	-0.182	0.488	*-0.749	0.562	0.288	-0.154	-0.207	0.174	-0.734	0.127						
<b>Qtz</b>	-0.120	-0.179	0.030	0.264	-0.093	-0.416	0.572	0.031	0.069	-0.248	0.283	-0.287					
<b>Gp</b>	0.544	-0.716	0.545	-0.364	0.357	0.166	0.388	-0.478	-0.048	-0.390	-0.381	-0.112	0.648				
<b>Fr</b>	-0.486	0.614	-0.624	*0.739	-0.473	-0.058	-0.210	0.224	0.180	0.071	-0.075	-0.659	0.823	0.530			
<b>Sh</b>	-0.501	*0.755	-0.582	0.613	*-0.858	-0.374	-0.023	0.434	-0.251	0.769	-0.295	-0.430	-0.737	-0.542	-0.341		
<b>Shs</b>	0.659	-0.133	0.656	-0.863	0.626	0.189	-0.360	0.057	0.662	-0.750	-0.030	0.819	-0.209	-0.080	-0.433	-0.412	
<b>Ang</b>	0.069	-0.389	0.157	0.148	0.143	0.052	0.450	-0.427	-0.533	0.081	0.469	-0.210	0.575	0.170	0.432	-0.354	-0.582

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

Tabla 7.6.- Matriz de correlación de Pearson entre contenido total de metales pesados, granulometría y composición mineralógica.  
(\* ) p<0.05; (\*\*) p<0.001

La matriz muestra elevadas correlaciones positivas entre plomo, hierro y arsénico y negativas entre plomo y cinc y entre hierro y cinc. Efectivamente, los residuos con mayor contenido en cinc son los que presentan menor cantidad de

plomo y arsénico y viceversa. El cadmio establece bajas correlaciones, tanto positivas como negativas, con las distintas variables.

La correlación positiva entre arsénico, hierro y plomo corrobora que la precipitación (jarosítica) del hierro contribuye a la eliminación de impurezas (Dutrizac, 1980; Claassen et al., 2002) entre las que se encuentran, entre otras, el arsénico y el plomo (Salinas et al., 2001).

La interrelación que presenta el arsénico con el hierro se pone de manifiesto en estas muestras al igual que ha podido observarse en otros materiales procedentes de residuos mineros.

La correlación negativa entre hierro y cinc es función de la eficiencia del proceso de extracción del cinc, quedando en los residuos de las diferentes fases de precipitación los compuestos correspondientes a sulfatos con hierro, plomo y arsénico.

La fase de franklinita muestra una buena correlación con el cinc presente en estos residuos.

Las fases de sulfatos hidratados con alto contenido en magnesio (tipo starkeyita) presentan una buena correlación con el cadmio.

En cuanto a la relación metal-granulometría, las muestras con mayor abundancia de plomo presentan mayor contenido en arcilla. El arsénico coincide con muestras de fracción limo y arcilla, mientras que el cinc corresponde a residuos con tamaño arena predominante que no han sido atacados por el tratamiento de lixiviación ácida.

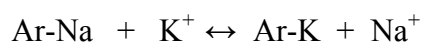
## **7.2.- Suelos industriales contaminados.**

Los suelos industriales seleccionados para este estudio lo constituyen un grupo de muestras contaminadas por los productos de alteración de los residuos procedentes de la hidrometalurgia del cinc, caracterizados anteriormente.

### **7.2.1.- Características generales de las muestras.**

La tabla 7.7 muestra los resultados de las determinaciones analíticas generales de las muestras estudiadas.

Se observa que el pH de todos los suelos es básico ( $9.27 > \text{pH} > 7.45$ ), como consecuencia del contenido en carbonato cálcico que poseen las muestras y de la hidrólisis alcalina que presentan algunas de ellas, que contienen sodio en el complejo de cambio. Este hecho concuerda también con los valores próximos entre los pH en agua y KCl, siendo este último, en ocasiones, más elevado como consecuencia de la reacción de intercambio iónico:



Los valores de CE en el extracto suelo:agua (1:5) son variables tal como muestran los valores estadísticos.

En el perfil de las muestras SIC3, SIC4 y SIC5 se produce un lavado ascendente de sales solubles concentrándose en superficie tal como muestran los valores de conductividad eléctrica de las mismas.

	pH (H2O)	pH (KCl)	CE (dS/m)
SIC1	7.45	7.83	15.38
SIC2	8.90	8.15	8.44
SIC3	7.73	7.67	17.45
SIC4	7.67	7.38	10.96
SIC5	8.21	7.64	5.06
SIC6	9.27	9.34	10.78
SIC7	8.77	7.78	4.54
SIC8	7.46	9.62	3.77
SIC9	8.22	8.18	5.17
SIC10	7.78	7.72	3.17
SIC11	7.67	8.00	5.83
SIC12	8.00	7.67	8.69
SIC13	7.97	7.50	2.99
SIC14	8.49	9.39	7.73
SIC15	7.73	8.69	1.77
SIC16	8.20	7.66	1.88
SIC17	7.99	7.94	4.69
<b>Máx.</b>	9.27	9.62	17.45
<b>Mín.</b>	7.45	7.38	1.77
<b>Media</b>	8.09	8.13	6.96
<b>Desv. Est.</b>	0.52	0.70	4.54

Tabla 7.7.- Características analíticas generales.

La representación de los valores de las fracciones arcilla, limo y arena (tabla 7.8) en un diagrama triangular definió los términos texturales de los suelos.

A excepción de las muestras SIC15 con textura franco-arcillosa (textura moderadamente fina), SIC9 y SIC16 con textura franca (textura media) y SIC17 de textura franco-arenosa (textura gruesa), el resto de muestras presentan textura franco-limosa (textura media).

Muestra	<2 µm	2-20 µm	20-50 µm	50-100 µm	100-250 µm	250-500 µm	500-1000 µm	1000-2000 µm	>2000 µm
SIC1	18.3	21.5	22.2	16.0	14.1	4.8	2.3	0.8	1.0
SIC2	12.6	12.1	56.6	11.6	4.2	1.7	1.0	0.2	0.0
SIC3	2.9	43.4	22.8	15.4	10.4	3.2	1.5	0.3	2.0
SIC4	2.7	43.8	21.9	15.5	10.7	3.9	1.4	0.1	1.3
SIC5	3.9	45.0	22.1	16.3	9.5	2.3	0.9	0.0	0.0
SIC6	3.2	49.5	13.1	6.8	7.8	8.5	9.5	1.6	0.5
SIC7	18.9	36.1	10.0	18.2	12.9	2.7	1.0	0.2	0.0
SIC8	18.5	39.3	17.2	11.9	8.3	3.4	1.3	0.1	0.3
SIC9	5.5	27.9	21.3	24.2	16.5	2.6	1.8	0.3	0.0
SIC10	3.7	34.8	17.2	24.2	16.5	2.6	1.8	0.3	0.0
SIC11	5.0	35.9	29.3	13.6	11.5	3.4	1.1	0.2	0.0
SIC12	3.2	66.1	10.3	15.2	12.8	4.3	1.9	0.2	0.0
SIC13	15.2	31.1	17.6	17.3	13.5	3.6	1.5	0.2	0.6
SIC14	5.8	31.6	25.7	18.1	13.1	3.9	1.6	0.2	0.0
SIC15	29.9	24.9	15.4	14.5	11.6	2.6	0.8	0.3	0.0
SIC16	15.4	23.5	14.8	12.0	12.2	7.0	8.9	6.2	0.8
SIC17	5.5	23.3	8.5	7.1	12.5	12.6	19.4	11.2	1.0

Tabla 7.8.- Granulometría (%) de los SIC.

### 7.2.2.- Composición química.

La tabla 7.9 y la figura 7.3 muestran contenidos bastante homogéneos de  $P_2O_5$ ,  $TiO_2$  y  $ZnO$ , mientras que sucede lo contrario para el resto, con desviaciones estándar mayores.

Cuando comparamos la composición química de los SIC con la de los residuos encontramos menores porcentajes de  $Na_2O$  y  $SO_3$  en éstos que en los residuos debido a la ausencia o menores contenidos de natrojarosita en los suelos y, como era previsible, de  $ZnO$ ,  $Fe_2O_3$  y  $PbO$ .



Los porcentajes de MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O, CaO, TiO<sub>2</sub> y MnO<sub>2</sub> son mayores en el caso de los SIC que en los residuos ya que se trata de suelos que, aunque muy antropizados, poseen la matriz de los suelos naturales.

	ZnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>
SIC1	6.3	5.2	0.5	2.8	2.1	4.3	13.4	0.1	10.8	0.8	7.9	0.2	0.3
SIC2	5.1	0.3	1.1	1.1	0.8	0.3	0.7	0.0	15.1	0.0	11.0	0.0	0.1
SIC3	1.6	3.2	0.2	1.3	2.1	6.7	24.9	0.1	5.6	1.3	20.9	0.4	0.2
SIC4	1.6	2.8	1.2	1.1	2.4	7.9	27.2	0.1	10.5	1.5	18.9	0.4	0.1
SIC5	1.1	2.2	0.2	0.7	1.5	7.8	29.1	0.1	6.4	1.4	18.7	0.4	0.1
SIC6	2.7	1.0	0.1	1.4	0.7	2.1	5.7	0.0	6.1	0.3	32.6	0.1	0.1
SIC7	0.6	2.3	0.0	1.2	4.0	13.7	35.6	0.1	1.9	2.3	15.5	0.6	0.2
SIC8	5.3	9.0	1.0	2.4	1.2	5.9	21.3	0.1	11.9	1.1	12.5	0.3	0.3
SIC9	3.4	3.7	1.1	1.6	2.0	7.2	24.3	0.1	15.9	1.3	15.7	0.4	0.5
SIC10	7.0	3.1	0.9	2.4	1.3	6.6	28.9	0.1	14.9	1.4	13.3	0.4	0.6
SIC11	0.1	3.1	1.2	1.2	2.9	8.2	24.7	0.1	7.7	1.4	22.6	0.4	0.2
SIC12	1.6	3.1	1.9	1.2	2.3	8.2	27.0	0.1	11.1	1.5	21.3	0.4	0.2
SIC13	1.2	2.3	0.8	1.1	3.3	13.0	36.4	0.1	3.0	2.3	16.0	0.6	0.3
SIC14	1.7	2.2	1.4	1.4	3.6	12.8	34.9	0.1	4.9	2.2	14.7	0.6	0.3
SIC15	0.2	1.4	0.8	0.4	1.7	7.3	30.1	0.1	0.9	1.5	32.6	0.5	0.1
SIC16	0.9	2.8	1.0	1.0	2.5	10.6	40.3	0.2	2.0	2.9	17.9	0.6	0.2
SIC17	0.2	2.5	1.1	1.3	3.7	12.7	47.8	0.5	7.6	4.5	7.6	0.7	0.1
<b>Máx.</b>	7.0	9.0	1.9	2.8	4.0	13.7	47.8	0.5	15.9	4.5	32.6	0.7	0.6
<b>Mín.</b>	0.1	0.3	0.0	0.4	0.7	0.3	0.7	0.0	0.9	0.0	7.6	0.0	0.1
<b>Media</b>	2.4	2.9	0.8	1.4	2.2	8.0	26.6	0.1	8.0	1.6	17.6	0.4	0.2
<b>Desv. Est.</b>	2.2	1.9	0.5	0.6	1.0	3.8	11.8	0.1	4.8	1.0	7.1	0.2	0.2

Tabla 7.9.- Composición química (%) de los SIC.

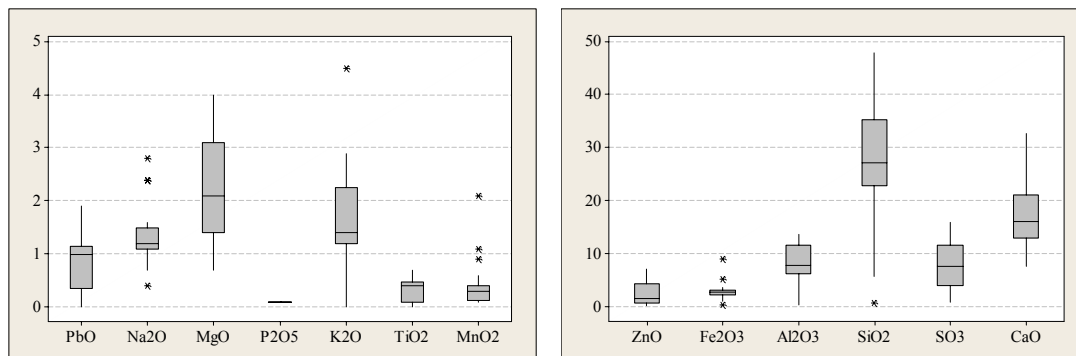
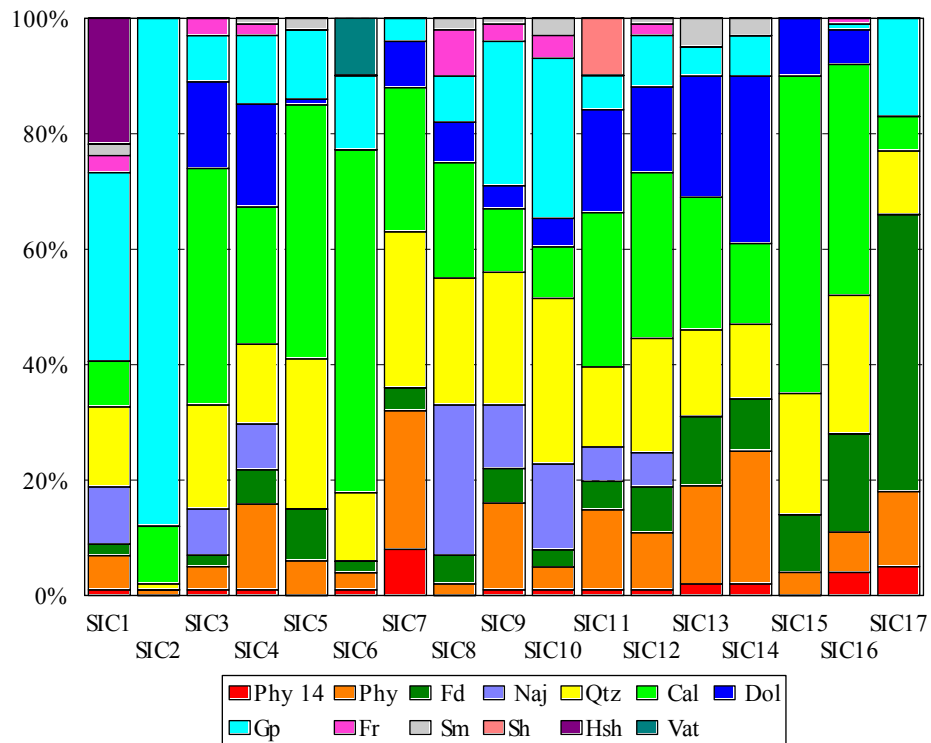


Figura 7.3.- Gráfico de comparación múltiple de componentes de los SIC.

### 7.2.3.- Composición mineralógica.

En la figura 7.4 están representados los resultados que arroja el estudio mineralógico, que mediante DRX, se ha realizado de las muestras.

En este caso, y en líneas generales, se observa una mineralogía propia del material original calizo con filosilicatos a 14Å y 10Å, feldespatos, cuarzo, calcita y dolomita a lo que se añaden yeso, natrojarosita y franklinita, procedentes de los residuos o, en el caso de la muestra SIC1, hidroxisulfatos hidratados del tipo:  $\text{Cu}_4\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Zn}_{12}(\text{SO}_4)_3\text{Cl}_3(\text{OH})_{15} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ , o sulfatos hidratados, caso de la muestra SIC11, como la eugsterita:  $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .



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.

Figura 7.4.- Composición mineralógica (%) de los SIC

Estos suelos no tenían yeso originalmente sino que éste ha sido aportado antrópicamente en forma particulada o bien se ha formado *in situ* como consecuencia de la reacción entre el  $\text{CaCO}_3$  y los sulfatos en presencia de aguas ácidas.

La natrojarosita y la franklinita van ligadas a formas particuladas que proceden directamente de los residuos y que son heredadas por estos suelos.

También aparece una fase mineralógica en estos suelos que no presentan los residuos de la hidrometalurgia: la smithsonita ( $\text{ZnCO}_3$ ), que puede haber precipitado *in situ*, debido principalmente a la reacción del cinc soluble con aguas carbonatadas o bicarbonatadas originadas a partir de los materiales originales (García-Rizo et al., 1999), o bien puede haber sido transportado en forma particulada a estos suelos tras la reacción del  $\text{CaCO}_3$  con aguas ácidas con contenidos en cinc soluble.

Cabe destacar la ausencia de material particulado contaminante en concentraciones apreciables por DRX en las muestras SIC15 y SIC17, suelos que se sitúan más alejados de la fuente contaminante (residuos).

De igual manera que en el caso de los residuos, se ha realizado la matriz de correlación de Pearson (tabla 7.10, Anexo Tablas) entre la composición química y la mineralogía de los SIC.

El sodio está relacionado por una parte con el material particulado contaminante tal como muestran los elevados coeficientes de correlación directos que establece  $\text{Na}_2\text{O}$  con la franklinita y la natrojarosita, y por otra, con sales solubles e hidratadas como muestra la correlación con los hidroxisulfatos hidratados.

$\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y  $\text{SiO}_2$  muestran coeficientes de correlación positivos y altos entre sí, como era de esperar, ya que forman parte de minerales de la arcilla y/o silicatos, tal como confirman los coeficientes de correlación positivos entre estos y  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ , filosilicatos y feldespatos.

Ver ANEXO TABLAS

Resulta obvia la correlación directa entre CaO y los carbonatos calcita y vaterita.

El SO<sub>3</sub> establece correlaciones positivas con el yeso y la natrojarosita porque forma parte de su composición química.

Como ya se ha comentado anteriormente, el yeso procede de fuentes antrópicas. Este hecho se pone de manifiesto con la correlación negativa que existe entre éste y los filosilicatos, feldespatos, cuarzo y carbonatos.

También es importante resaltar el alto coeficiente de correlación directa existente entre la franklinita y la natrojarosita, o sea, el material particulado contaminado procedente de los residuos van juntos, presentando la mayor correlación directa de la tabla.

Los hidroxisulfatos hidratados no están relacionados con ninguno de los materiales particulados contaminados del residuo, tratándose de sales hidratadas de formación secundaria, motivo por el cual sólo están relacionados con el sodio.

#### **7.2.4.- Contenidos totales de metales pesados.**

La tabla 7.11 recoge los contenidos totales de cinc, hierro, plomo, cadmio y arsénico que presentan los SIC seleccionados para la realización de este estudio.

Los contenidos totales de metal presentan un rango de variación bastante amplio en los casos de cinc, hierro, cadmio y arsénico tal como muestran los valores máximos, mínimos y las elevadas desviaciones estándar que presentan; en el caso del plomo los contenidos del mismo son más homogéneos.

En general se observan contenidos elevados de metal en la práctica totalidad de las muestras, tal como correspondía esperar en este tipo de suelos enriquecidos por la actividad metalúrgica, siendo SIC2 la muestra que presenta el valor más bajo de hierro, SIC7 la que posee el contenido menor de arsénico y plomo, SIC11 la que tiene menos cinc total y SIC15 la muestra que presenta el menor contenido de cadmio.

	Zn (%)	Fe (%)	Pb (%)	Cd (mg/kg)	As (mg/kg)
SIC1	6.3	5.2	0.5	459	306
SIC2	5.1	0.3	1.1	852	156
SIC3	1.6	3.2	0.2	183	114
SIC4	1.6	2.8	1.2	198	177
SIC5	1.1	2.2	0.2	187	34
SIC6	2.7	1.0	0.1	234	26
SIC7	0.6	2.3	0.0	154	8
SIC8	5.3	9.0	1.0	383	392
SIC9	3.4	3.7	1.1	389	158
SIC10	7.0	3.1	0.9	1160	81
SIC11	0.1	3.1	1.2	146	109
SIC12	1.6	3.1	1.9	230	60
SIC13	1.2	2.3	0.8	113	26
SIC14	1.7	2.2	1.4	119	31
SIC15	0.2	1.4	0.8	12	36
SIC16	0.9	2.8	1.0	107	35
SIC17	0.2	2.5	1.1	46	30
<b>Máx.</b>	7.0	9.0	1.9	1160	392
<b>Mín.</b>	0.1	0.3	0.0	12	8
<b>Media</b>	2.4	2.9	0.8	292	104
<b>Desv. Est.</b>	2.2	1.9	0.5	299	107

Tabla 7.11.- Contenido total en metales pesados.

### **7.2.5.- Relación entre el contenido total en metales pesados, granulometría y composición mineralógica.**

La tabla 7.12 (Anexo Tablas) muestra los coeficientes de correlación de la matriz de Pearson entre la granulometría, composición mineralógica y contenido total de metales de SIC estudiados en este trabajo.

En el caso de cinc, se observan correlaciones directas entre este metal y la franklinita, natrojarosita y yeso, e indirectas con la calcita y filosilicatos a 10 Å.

Como el cinc, el hierro presenta elevados coeficientes de correlación positivos con la franklinita y la natrojarosita puesto que dicho metal forma parte de la estructura mineral del óxido y del sulfato respectivamente.

El plomo está distribuido entre las distintas fases mineralógicas, como demuestra la inexistencia de correlaciones entre éste y el resto de elementos que forman la matriz de correlaciones de Pearson.

Contrariamente a lo que sucede en el caso de los residuos, donde el cadmio no establecía relaciones ni con la mineralogía ni con el resto de metales, en el caso de los suelos seleccionados, el citado metal se encuentra directamente correlacionado con el cinc, pues ambos se encuentran asociados en su geoquímica. También se correlaciona positivamente con el yeso, e indirectamente con la calcita y los filosilicatos a 10 Å.

El arsénico posee coeficientes de correlación directos con los metales hierro y cinc, hecho que está de acuerdo con la buena correlación que posee con la franklinita, natrojarosita y los hidroxisulfatos hidratados.

La granulometría no presenta coeficientes de correlación significativos con los metales estudiados, de manera que estos no se encuentran asociados a ningún tamaño de partícula preferentemente.

Ver ANEXO TABLAS