



UNIVERSIDAD DE MURCIA

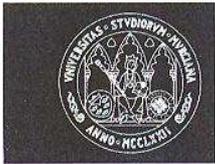
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

Estudio del riesgo de los suelos contaminados con metales pesados para las infraestructuras de hormigón y valorización de dichos suelos mediante fabricación de morteros con aditivos calizos.

Aplicación en la Bahía de Portman

Fernando Meseguer Serrano

2015

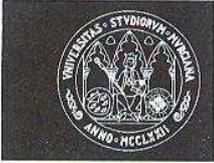


UNIVERSIDAD DE
MURCIA

D^a. Maria Jose Martínez Sanchez , Profesora Titular de Universidad del Área de Edafología y Química Agrícola en el Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología , AUTORIZA:

La presentación de la Tesis Doctoral titulada "Estudio del riesgo de los suelos contaminados con metales pesados para las infraestructuras de hormigón y valorización de dichos suelos mediante fabricación de morteros con aditivos calizos. Aplicación en la Bahía de Portman", realizada por D. Fernando Meseguer Serrano, bajo mi inmediata dirección y supervisión, y que presenta para la obtención del grado de Doctor por la Universidad de Murcia.

En Murcia, a 2 de Noviembre de 2015



UNIVERSIDAD DE
MURCIA

D^a. Carmen Perez Sirvent , Profesora Titular de Universidad del Área de Cristalografía y Mineralogía en el Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología , AUTORIZA:

La presentación de la Tesis Doctoral titulada "Estudio del riesgo de los suelos contaminados con metales pesados para las infraestructuras de hormigón y valorización de dichos suelos mediante fabricación de morteros con aditivos calizos. Aplicación en la Bahía de Portman", realizada por D. Fernando Meseguer Serrano, bajo mi inmediata dirección y supervisión, y que presenta para la obtención del grado de Doctor por la Universidad de Murcia.

En Murcia, a 2 de Noviembre de 2015

Entre la maraña de datos, fórmulas, números y explicaciones que en adelante os presento, me gustaría aprovechar este hueco aislado de mi tesis para agradecer enérgicamente el apoyo que he tenido.

Hace ya muchos años que dos personas maravillosas me brindaron la oportunidad de concluir mis estudios universitarios de la mejor forma posible, aceptándome a participar en un grupo de trabajo magnífico en el que reina la unidad y el compañerismo.

Me refiero por supuesto a María José Martínez Sánchez y Carmen Pérez Sirvent, mis directoras, así como al resto de personas que forman o han formado parte del grupo de investigación “Contaminación de Suelos”, Salvi, Inés, Lucía, Víctor, Mari Luz, Eva, Joaquín... Creo que no me dejo a nadie.

No quisiera olvidarme de Rafa Villar, que me ayudó muchísimo a poner en marcha las experiencias que más adelante os detallo.

Agradecer a la Universidad de Murcia permitirme llegar a buen puerto, y más concretamente a los departamentos de Química Analítica y de Química Agrícola, Geología y Edafología, por prestarme sus conocimientos y poner a mi servicio los medios necesarios.

Al Laboratorio de Carreteras, de la Consejería de Fomento e Infraestructuras, Obras Públicas y Ordenación del Territorio de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia, en las personas de D. Tomás Bernal Zamora y D. Jesualdo Molina Ramos, por permitirme hacer uso de sus instalaciones cuando fue preciso.

Y para el final dejo lo mejor... Mis padres, mis hermanos, mi familia en general, Pablo (al que considero un hermano) y a mi mujer Pilar. Simplemente, gracias por aguantarme.

... ha sido duro, pero lo he conseguido gracias a todos.

A mis padres

Resumen

El potente desarrollo experimentado por los países a nivel mundial durante el siglo pasado, ha generado una fuerte competencia por los recursos naturales que ha hecho insostenible el uso actual del suelo.

A nivel europeo se pretende aliviar estas tensiones reintroduciendo en el proceso productivo los residuos susceptibles de ser valorizados, aplicando políticas que tienden a buscar un equilibrio entre prevenir la contaminación actual y recuperar la pasada, y están basadas en los principios de cautela, acción preventiva y corrección de los atentados al medio ambiente, así como en el principio “quien contamina paga”.

La problemática en suelos contaminados por metales pesados en la Región de Murcia es extensa y en determinadas ocasiones elevada, llegando a alcanzar valores muy por encima de los valores de fondo que se encuentran en estas zonas.

Entre dichos emplazamientos se encuentran los sedimentos de la bahía de Portmán, que constituyen un grave problema por su magnitud y su fuerte impacto ambiental.

Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.

Los objetivos que se pretenden alcanzar con éste trabajo son, estudiar el efecto que los suelos contaminados de la bahía de Portman, procedentes de residuos minerometalúrgicos, pueden provocar sobre las infraestructuras de hormigón con las que se encuentren en contacto y **Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.**

Para ello se diseñaron dos experiencias. En una primera, **Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado**. En la segunda se recrearon cuatro posibles escenarios de contacto de las infraestructuras de hormigón y los sedimentos contaminados, en ambiente marino, con condiciones reductoras y oxidantes y períodos de humedad/sequedad, analizando posteriormente características macroscópicas, microscópicas y mecánicas de las probetas.

Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.

Aunque durante el tiempo que duró el estudio las características mecánicas de las probetas no se han visto alteradas, son evidentes los efectos negativos que los escenarios planteados, todos en condiciones estáticas, producen en el hormigón, alguno de ellos incluso con desagregación física en función de las condiciones redox.

Abstract

The strong growth experienced by countries worldwide over the past century, has generated strong competition for natural resources that have become unsustainable with the current land use.

At a European level they are trying to avoid these stresses introduced into the production process of waste that can be valorized, applying policies that tend to find a balance between preventing the current pollution and recovering the past and are based on the principles of precaution, preventative action and correction of environmental damage, as well as on the principle "the polluter pays".

The problem in soils contaminated by heavy metals in the region of Murcia is extensive and in some cases higher, reaching values well above background levels found in these areas.

Among these sites are the sediments of the bay of Portman, which are a serious problem because of its magnitude and its strong environmental impact.

Authorized confidentiality by the General Doctoral Committee.

The objectives that are trying to be achieved with this work is to study the effect of the contaminated soils of the bay of Portman, from mining waste, that can provoke in the concrete infrastructure with which they are in contact and **Authorized confidentiality by the General Doctoral Committee.**

To achieve these objectives there were two experiments designed. **Authorized confidentiality by the General Doctoral Committee.** In the second there were four possible scenarios contact infrastructures and contaminated concrete in the marine environment, with reducing and oxidizing conditions and periods of wet / dry sediments, then analyzing macroscopic, microscopic and mechanical properties of the concrete specimens .

Authorized confidentiality by the General Doctoral Committee.

Although during the period of study the mechanical properties of the concrete specimens have not been affected, the negative effects are evident that the proposed scenarios, under all static conditions, occur in the concrete, some of them even physical crumbling depending on the redox conditions.

Indice

**Indice**

Capítulo 01. Introducción	007
1.1 Análisis de las tendencias en la gestión de recursos, residuos y suelos contaminados a nivel europeo y nacional	009
1.1.1 Presión sobre los recursos naturales y problemas ambientales	010
1.1.2 Residuos y suelos contaminados	013
1.2 Marco legislativo de residuos mineros y suelos contaminados	017
1.2.1 Marco legislativo de residuos de la industria extractiva	018
1.2.2 Marco legislativo europeo en suelos contaminados	020
1.3 Avances en la legislación de los residuos de la industria extractiva	027
1.4 Avances en la gestión de los suelos contaminados	033
1.4.1 Progreso en gestión de suelos contaminados a nivel europeo	036
1.4.2 Progreso en gestión de suelos contaminados a nivel nacional	040
Capítulo 02. Justificación y objetivos	043
Autorizada en parte confidencialidad por la Comisión General de Doctorado	
Capítulo 03. Plan de trabajo	049
Autorizada en parte confidencialidad por la Comisión General de Doctorado	
Capítulo 04. Material y métodos	055
Autorizada en parte confidencialidad por la Comisión General de Doctorado	



4.1	Zona de estudio	057
4.2	Diseño de la selección del material	063
4.2.1	Material contaminado	064
4.2.2	Material de cantera	069
	Autorizada en parte confidencialidad por la Comisión General de Doctorado	
4.2.3	Cemento	072
4.2.4	Aguas	074
4.2.5	Arena	075
	Autorizada en parte confidencialidad por la Comisión General de Doctorado	
4.3	Diseño de las experiencias de valorización de residuos	079
	Autorizada en parte confidencialidad por la Comisión General de Doctorado	
4.4	Diseño de las experiencias de riesgo de los materiales contaminados a las infraestructuras	087
4.5	Métodos mecánicos y analíticos	097
4.5.1	Determinaciones analíticas generales	098
4.5.2	Determinaciones mecánicas	121
	Autorizada en parte confidencialidad por la Comisión General de Doctorado	
	Capítulo 05. Resultados	127
	Autorizada en parte confidencialidad por la Comisión General de Doctorado	
5.1	Caracterización de los materiales	129



5.1.1	Caracterización del material contaminado. Bahía de Portman	130
5.1.2	Procesos de meteorización que tienen lugar en los materiales de la Bahía de Portman	141
5.1.3	Caracterización de residuos del material de cantera. <i>Autorizada en parte confidencialidad por la Comisión General de Doctorado</i>	150
5.2	Experiencias de valorización de material contaminado	155
5.2.1	Caracterización de los materiales	156
	<i>Autorizada en parte confidencialidad por la Comisión General de Doctorado</i>	
5.2.2	Transferencia de metales pesados al medio acuoso	163
	<i>Autorizada en parte confidencialidad por la Comisión General de Doctorado</i>	
5.2.3	Determinaciones mecánicas	175
	<i>Autorizada en parte confidencialidad por la Comisión General de Doctorado</i>	
5.2.4	Análisis de posibles uso/valorización y coste/beneficio	178
	<i>Autorizada en parte confidencialidad por la Comisión General de Doctorado</i>	
5.3	Estudio del riesgo de los suelos contaminados con metales pesados para las infraestructuras de hormigón	185
5.3.1	Identificación de los elementos críticos causantes de riesgo	186
5.3.2	Análisis macroscópico	196
5.3.3	Análisis microscópico	207



5.3.4	Determinaciones mecánicas	221
Capítulo 06. Conclusiones	227
<i>Autorizada en parte confidencialidad por la Comisión General de Doctorado</i>		
Capítulo 07. Bibliografía	233

Capítulo 01

Introducción



Apartado 1.1

**Análisis de las tendencias en la gestión
de recursos, residuos y suelos
contaminados a nivel europeo y nacional**



1.1.1 | Presión sobre los recursos naturales y problemas ambientales.

La competencia mundial por los recursos naturales intensifica la presión sobre el medio ambiente. Las fuentes de minerales, los metales, el agua, los suelos fértiles, el aire limpio, la biodiversidad, los materiales utilizados en la construcción, etc..., están sometidos a presión.

El uso insostenible del suelo está acabando con los terrenos fértiles, mientras que continúa la degradación y la contaminación de éste.

A lo largo del siglo XX, la extracción de recursos materiales se ha multiplicado por treinta y cuatro. Cada ciudadano de la Unión Europea consume hoy en día quince toneladas de materiales al año, de las cuales cinco se desechan, descargándose la mitad en vertederos.

La UE puede aliviar estas tensiones a través de sus políticas de desarrollo sostenible. La Estrategia Europea 2020 “la Hoja de ruta hacia una Europa Eficiente en el uso de los recursos” propone ir reduciendo el contenido de recursos de todo lo que utilizamos y consumimos. ([Estrategia 2020](#)) ([COM \(2011\) 571](#)). Todo ello tiene mucho sentido desde el punto de vista comercial y debería contribuir a aumentar la competitividad y rentabilidad de las empresas creando empleo y crecimiento económico.

El objetivo es convertir a Europa en una sociedad eficiente en el uso de los recursos, que produzca menos y que utilice, siempre que sea posible, los que no pueden ser evitados. En definitiva se trata de sustituir una economía lineal basada en producir, consumir y tirar, por una economía circular en la que se reincorporen al proceso productivo una y otra vez los materiales que contienen los residuos para la producción de nuevos productos o materias primas.



En este planteamiento, el reciclaje o la valorización material de los residuos juegan un papel primordial. Siguiendo esta línea, la Comisión Europea presentó en julio de 2014 un paquete sobre economía circular, Comunicación sobre Economía Circular (EU 2014), y se incluía también una propuesta de modificación de las Directivas de residuos (la Directiva Marco de Residuos, la Directiva de envases y Residuos de envases y el directiva de vertederos), que básicamente pretendía incrementar los objetivos de reciclado para el medio-largo plazo y limitar el vertido (figura 1.1.1.1)

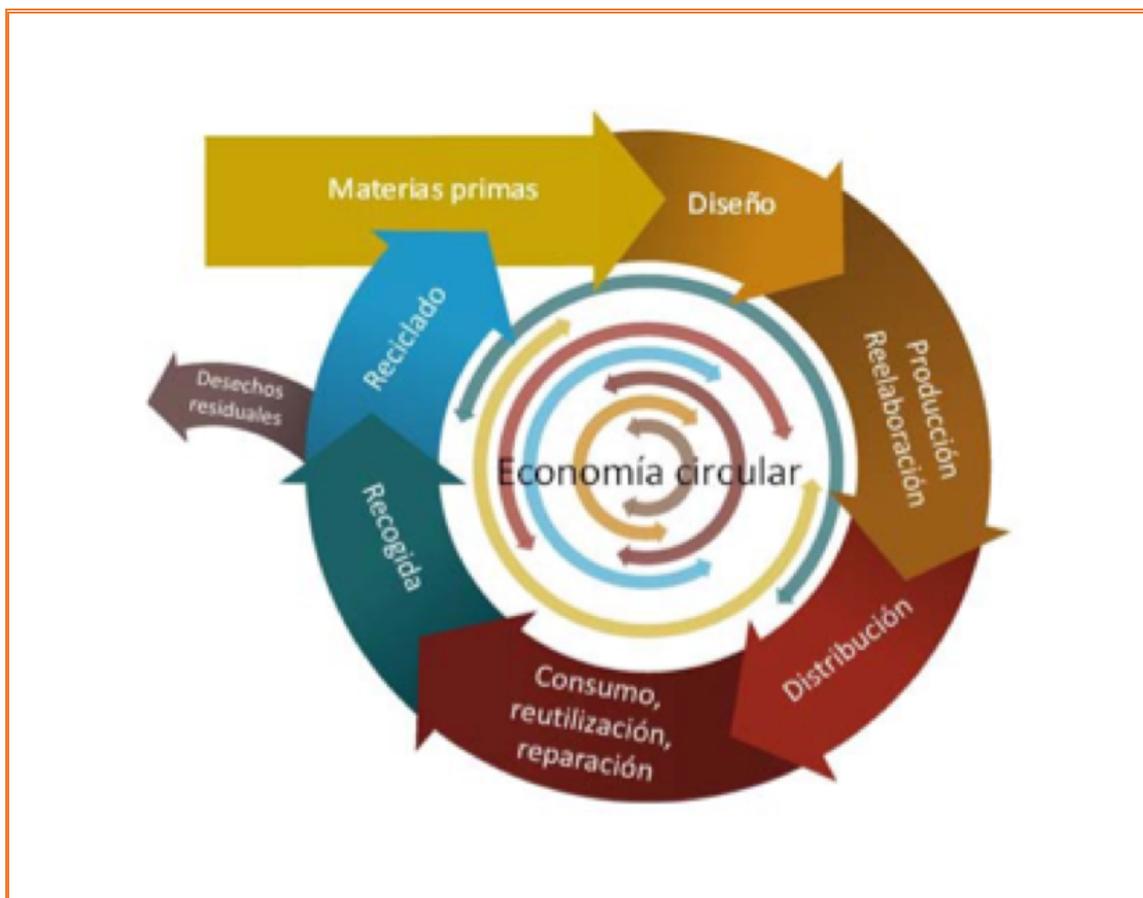


Figura 1.1.1.1. Economía circular.



La jerarquía en la gestión de residuos, ordena las opciones de gestión en cinco niveles (prevención, preparación para la reutilización, reciclado, otras formas de valorización (incluida la energética) y eliminación).

El fortalecimiento de las políticas de prevención permitirán cumplir el objetivo cuantitativo de prevención establecido (en 2020 reducción de un 10 % respecto a 2010).



1.1.2 | Residuos y suelos contaminados.

En su conjunto, la generación de residuos se mantiene estable en la Unión Europea, pero siguen aumentando los flujos de algunos, tales como los de construcción y demolición.

La mejora de la gestión de los residuos permite utilizar mejor los recursos y puede crear nuevos mercados y empleos, así como promover una menor dependencia de las importaciones de materias primas y un menor impacto sobre el medio ambiente. Para que los residuos se conviertan en recursos que vuelven a incorporarse al sistema productivo como materia prima, su reutilización y reciclado deben ocupar un lugar mucho más prioritario.

No cabe duda de que las políticas de gestión de suelos contaminados deben contemplar iniciativas encaminadas a evitar la contaminación de este compartimento ambiental. Es justamente en este punto en el que se encuentra una mayor convergencia entre la gestión de la contaminación de suelos y las políticas generales de residuos. A este respecto se debe señalar que el Programa estatal de prevención de residuos 2014-2020 contiene una serie de áreas prioritarias que tienen particular incidencia en la prevención de la contaminación del suelo.

La Directiva Marco de Residuos constituye el principal instrumento normativo para cambiar el enfoque de la gestión de los mismos en Europa, al centrar su objetivo en romper el vínculo entre el crecimiento económico e incremento en la generación de residuos con el fin de reducir los impactos ambientales asociados a la generación de éstos. Siguiendo esta jerarquía, la prevención es la mejor opción de gestión seguida, y en este orden, de la preparación para la reutilización, del reciclado, de otras formas de valorización, y por último de la eliminación (el depósito en vertedero entre otras).



El objetivo de la aplicación de la jerarquía es desplazar la mayor parte de las actuaciones de gestión de los residuos hacia los escalones superiores de la jerarquía (figura 1.1.2.1).

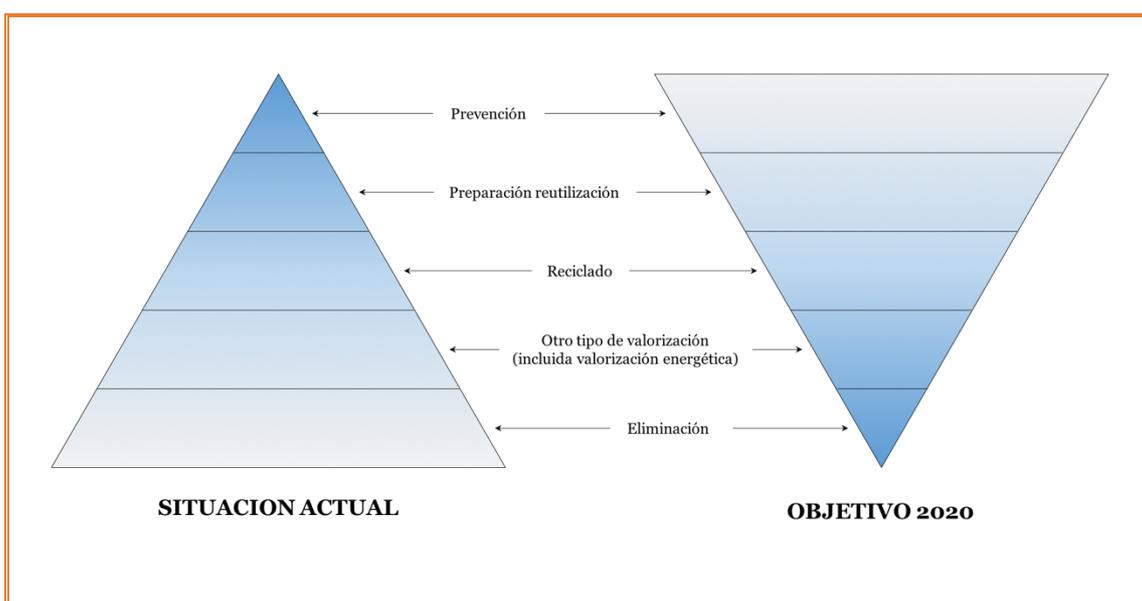


Figura 1.1.2.1. Tendencias en la jerarquía europea en la gestión de residuos PEMAR, 2014.

El Plan Estatal Marco de Residuos (**PEMAR**) está orientado por el principio de jerarquía de residuos que establece que la prevención debe ser la prioridad principal en la gestión. El objetivo fundamental del Plan es cumplir con los objetivos vigentes de preparación para reutilización, reciclado y valorización de residuos, y pasar de una situación en la que el depósito en vertederos (eliminación) representa el 44 % del volumen total de residuos a un escenario en el que esta opción sea minoritaria. La incorporación de los conceptos de subproducto y de fin de la condición de residuo para el fortalecimiento del mercado del reciclado son importantes.



El gran volumen de residuos producidos y el uso generalizado de productos químicos y, a veces, no bien gestionados durante décadas, ha causado la aparición de contaminación local y/o difusa en el suelo. Las principales fuentes de contaminación local han sido el vertido no autorizado o inadecuado de residuos, la manipulación insegura de sustancias peligrosas dentro de procesos industriales o comerciales, y los accidentes. (EEA, 1998)

La identificación de las actividades con mayor potencial de contaminación del suelo así como su control y seguimiento y la identificación de los suelos ya contaminados para su posterior descontaminación implica impactos positivos en el agua, suelo, aire, biodiversidad, paisaje y salud humana

La implementación de una legislación marco a nivel europeo y nacional podría resultar importante para disminuir los inputs de contaminantes al suelo. Sin embargo, la contaminación por actividades pasadas es preciso abordarla cuando suponga un riesgo para la salud o el medio ambiente. Entre las actividades pasadas están las industrias extractivas, cuyos residuos son una fuente contaminante del suelo importante.

Los residuos de las industrias extractivas (RIE), también definidos como residuos mineros, son los residuos en estado sólidos, los lodos o líquidos en solución o en suspensión que quedan tras la investigación y aprovechamiento de un recurso geológico, tales como los estériles de mina, gangas del todo uno, rechazos y los residuos de proceso (colas) e incluso la tierra vegetal y cobertera en determinadas condiciones, siempre que constituyan residuos tal y como se definen en la Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados.

Según sus características pueden ser:

- ✚ Residuos mineros peligrosos: aquellos calificados como peligrosos en la legislación vigente de residuos peligrosos.



- ✚ Residuos mineros inertes: aquellos que no experimenten ninguna transformación física, química o biológica significativa. Además la lixiviabilidad total y el contenido de contaminantes en ellos deberán ser insignificantes y, en particular, no deberán suponer un riesgo para la calidad de las aguas superficiales ni subterráneas. Las características específicas de los residuos mineros inertes se desarrollan en el Anexo I del RD 777/2012 que modificó en este aspecto el Real Decreto 975/2009.
- ✚ Residuos mineros no inertes no peligrosos: aquellos residuos que no se califican como peligrosos ni como inertes.



Apartado 1.2

**Marco legislativo de residuos mineros y
suelos contaminados**



1.2.1 | Marco legislativo de residuos de la industria extractiva

En el ámbito comunitario de la Comisión Europea se han aprobado la Directiva 2006/21/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 15 de marzo de 2006 sobre la gestión de los residuos de industrias extractivas y por la que se modifica la Directiva 2004/35/CE.

Posteriormente, se aprobaron las Decisiones que se indican a continuación, mediante las que se establecen requisitos reguladores complementarios para desarrollar determinados artículos de la Directiva 2006/21/CE:

- ✚ Decisión “2009/335/CE” de 20 de abril de 2009 por la que se establecen las directrices técnicas para la constitución de la garantía financiera prevista en la Directiva.

- ✚ Decisión “2009/337/CE” de 20 de abril de 2009 relativa a la definición de los criterios de clasificación aplicables a las instalaciones de residuos con arreglo al anexo III de la Directiva.

- ✚ Decisión “2009/358/CE” de 29 de abril de 2009 relativa a la armonización, la transmisión periódica de información y el cuestionario a que se refieren el artículo 22, apartado 1, letra a) y el artículo 18 de la Directiva.

- ✚ Decisión “2009/359/CE” de 30 de abril de 2009 por la que se completa la definición de residuos inertes en aplicación del artículo 22, apartado 1, letra f), de la Directiva.



- ✚ Decisión “2009/360/CE” de 30 de abril de 2009 por la que se completan los requisitos técnicos para la caracterización de los residuos establecidos en la Directiva

A nivel español, se ha aprobado el Real Decreto 975/2009, de 12 de junio, sobre gestión de los residuos de las industrias extractivas y de protección y rehabilitación del espacio afectado por actividades mineras, modificado por el Real Decreto 777/2012, de 4 de mayo. Este Real Decreto, que entre otros aspectos incorpora la Directiva 2006/21/CE, sobre la gestión de los residuos de industrias extractivas, tiene por objeto el establecimiento de medidas, procedimientos y orientaciones para prevenir o reducir en la medida de lo posible los aspectos adversos sobre el medio ambiente, en particular sobre las aguas, el aire, el suelo, la fauna, la flora y el paisaje, y los riesgos para la salud humana que puedan producir la investigación y aprovechamiento de los yacimientos minerales y demás recursos geológicos y, fundamentalmente, la gestión de los residuos mineros.



1.2.2 | Marco legislativo europeo en suelos contaminados

Muchos países europeos tienen legislación nacional, e incluso regional, para los suelos con contaminación local, pero no hay un marco legal establecido a nivel de la UE. Desde hace décadas los países de la Unión Europea están llevando a cabo políticas sobre suelos contaminados, que difieren de unos países a otros, en función de los sistemas políticos y de la legislación que poseen, así como de la intensidad de su industria, del uso del suelo y de otros aspectos socio culturales. La problemática de los suelos contaminados está muy extendida y es muy compleja, debido a la heterogeneidad que presentan dichos suelos y a la propiedad privada de la tierra.

Las políticas desarrolladas tienden a buscar un equilibrio entre la prevención de la contaminación actual y la recuperación de la pasada.

Hasta ahora, el suelo no ha sido objeto de medidas de protección específicas a escala comunitaria, su protección se contempla en disposiciones dispersas (como se ha comentado). Sin embargo, estas disposiciones no permiten garantizar una protección suficiente del suelo a causa de la variedad de sus objetivos y ámbitos de aplicación.

A través de las diferentes políticas sectoriales europeas sobre protección del medio ambiente, residuos, agua, etc... se ha llevado a cabo legislación, que incide indirectamente sobre la protección del suelo, siendo las principales iniciativas las siguientes:

- ✚ Directiva CE de Prevención y Control de la contaminación (1996).
- ✚ Directiva de Residuos peligrosos (91/689/CEE).
- ✚ Directiva general de Residuos (75/442/EEC y 91/156/CEE).



- ✚ Directiva de vertido de Residuos (99/31/CEE).
- ✚ Directiva de PCB's y PCT's (96/59/CEE).
- ✚ Directiva de aceites usados (73/439/EEC y 87/101/CEE).
- ✚ Directiva de Envases (94/62/CEE).
- ✚ Directiva sobre nitratos (91/676/CEE), sobre la reducción de fertilizantes.
- ✚ Directiva de lodos de depuradora (86/278/EEC y 91/271/CEE).
- ✚ Directiva de evaluación de Impacto Ambiental (85/337/CEE).
- ✚ Directivas sobre Buenas Prácticas Agrícolas (1257/99/CE).
- ✚ Directiva sobre Política Agraria Común (1259/99/CE).
- ✚ Directiva de vertederos(99/31/CE).
- ✚ Directiva Marco del agua (60/2000/CE).
- ✚ Directiva sobre Responsabilidad Medioambiental en relación con la prevención y reparación de daños medioambientales (Directiva 2004/35/CE).
- ✚ Directiva para la protección de las Aguas Subterráneas frente a la Contaminación (2006/118/CE).
- ✚ Propuesta de Directiva para la protección del suelo (2006/0086 (COD)).



- ✚ Directiva Marco sobre residuos 2008.

- ✚ Directiva Prevención y control integrado de la contaminación (2008/1/CE).

- ✚ Directiva sobre emisiones industriales(IPPC) (2010/75/CE)

La Decisión 1600/2002/CE por la que se establece el Sexto Programa de Acción Comunitario en Materia de Medio Ambiente incluye el objetivo de proteger los recursos naturales y fomentar un uso sostenible del suelo. En virtud de este precepto, la Comunidad se comprometió a la adopción de una estrategia temática sobre la protección del suelo para detener e invertir el proceso de degradación que éste sufre. En su Comunicación de 2002 “Hacia una estrategia temática para la protección del suelo” (EU 2002), la Comisión señalaba ocho amenazas principales que afectan a los suelos de la Unión Europea, entre las cuales se encuentra la contaminación del suelo.

En 2006, la Comisión propone una Directiva de Protección del suelo (EU 2006), que se ha venido discutiendo a lo largo de los años 2007 y 2008, sin que haya sido aprobada. La legislación propuesta, que tiene por objeto la protección del suelo y la preservación de su capacidad de desempeñar sus funciones ambientales, económicas, sociales y culturales, se ajusta perfectamente a los objetivos que marca el artículo 174 del Tratado CE. Para ello, tiene en cuenta la diversidad de situaciones en las distintas regiones de la Comunidad. La propuesta se basa en los principios de cautela, acción preventiva, y corrección de los atentados al medio ambiente, preferentemente en la fuente misma, así como en el principio “quien contamina paga”. Además, se ha basado en un análisis de los posibles beneficios y costes de la actuación o falta de actuación.



Es necesaria una actuación europea coordinada debido a la influencia del estado del suelo en otros aspectos del medio ambiente o de la seguridad alimentaria regulada por la Comunidad, así como por los riesgos de distorsiones del mercado interior relacionados con la rehabilitación de los terrenos contaminados.

La Estrategia incluye el establecimiento de un marco jurídico que permita proteger y utilizar el suelo de forma sostenible, la integración de la política de protección del suelo en las políticas nacionales y comunitarias, el refuerzo de la base de conocimientos y una mayor concienciación de la población.

Además, la propuesta de Directiva dispone que los Estados miembros tomen las medidas adecuadas para prevenir la contaminación del suelo por sustancias peligrosas.

Los Estados miembros también deberían elaborar un inventario de los terrenos contaminados por esas sustancias cuando su concentración suponga un riesgo importante para la salud humana o el medio ambiente, así como de las instalaciones donde hayan tenido lugar en el pasado determinadas actividades (vertederos, aeropuertos, puertos, instalaciones militares, actividades reguladas por la Directiva IPPC, etc.).

La propuesta incluye una lista de esas actividades potencialmente contaminantes, así como el empleo de las Mejores Técnicas Disponibles (MTDs) en las actividades potencialmente contaminantes. Se trataría de fijar, entre otras cosas, el establecimiento de un marco armonizado para la evaluación de riesgos ambientales, la adopción de un criterio común para la declaración de un suelo contaminado, la elaboración de un inventario nacional de suelos contaminados, así como estrategias nacionales de recuperación de suelos contaminados.



En cuanto al Marco legislativo nacional en suelos contaminados, la existencia de legislaciones tanto de naturaleza transversal (control integrado de la contaminación y responsabilidad ambiental) como sectorial (contaminación del suelo), obligan a una aplicación coherente de las mismas para que su aplicación conjunta rinda todos los beneficios esperables en materia de protección del suelo frente a la contaminación.

La política y legislación española en suelos contaminados ha experimentado un gran avance desde los años 90. Un primer paso fue el Inventario de Suelos Contaminados, que se realizó del 1990 al 1994, con el que se alcanzó una idea de la extensión del problema, ya que se identificaron las actividades industriales que eran focos potenciales de contaminación del suelo, y lugares potencialmente contaminados.

La primera normativa sobre suelos contaminados en España fue la Ley 10/1998 de 21 de abril, de Residuos, en sus artículos 27 y 28. El I Plan Nacional de Suelos Contaminados (1995-2005), fue muy importante para el desarrollo de la ley en este tema. La aplicación de esta Ley, se hizo efectiva con la aprobación, en el año 2005, del Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados.

La Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados, que deroga la Ley 10/1998 de 21 de abril, de Residuos, en su Título V contiene la regulación de los suelos contaminados, manteniendo en vigor el régimen jurídico ya establecido en la Ley 10/1998, de 21 de abril, si bien a la luz de la experiencia adquirida se matizan algunas cuestiones como la determinación de los sujetos responsables de la contaminación de los suelos.



Asimismo, y con la finalidad de adquirir un mejor conocimiento de la situación de los suelos contaminados, se regulan las obligaciones de información a las que quedan sujetos, tanto los titulares de las actividades potencialmente contaminantes del suelo, como los titulares de los suelos contaminados y se propone la creación del Inventario Estatal de suelos contaminados.

Los Artículos que regulan los suelos contaminados son los siguientes:

Artículo 33, sobre las Actividades potencialmente contaminantes.

Artículo 34 sobre la declaración de suelos

Artículo 35, Inventarios de suelos contaminados. En el plazo de un año desde la fecha de entrada en vigor de esta Ley, anualmente se remitirá la información actualizada. El Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino elaborará el inventario estatal de suelos contaminados a partir de la información remitida por las Comunidades Autónomas.

El Artículo 36, habla de los sujetos responsables de la descontaminación y recuperación de suelos contaminados.

El Artículo 37, sobre reparación en vía convencional de suelos contaminados. Las actuaciones para proceder a la limpieza y recuperación de los suelos declarados como contaminados podrán llevarse a cabo mediante acuerdos suscritos entre los obligados a realizar dichas operaciones y autorizados por las Comunidades Autónomas, mediante convenios de colaboración entre aquellos y las administraciones públicas competentes, o, en su caso, mediante los contratos previstos en la Ley 30/2007, de 30 de octubre, de contratos del sector público. En todo caso, los costes de limpieza y recuperación de los suelos contaminados correrán a cargo del obligado en cada caso, a realizar dichas operaciones. Los convenios de colaboración podrán concretar incentivos económicos que puedan servir de ayuda para financiar los costes de limpieza y recuperación de suelos contaminados.



El establecimiento de incentivos económicos para ayudar a financiar los costes de limpieza y recuperación deberá realizarse de conformidad con lo establecido en el punto 4 del artículo 36. Los convenios de colaboración a celebrar con la administración, en especial cuando la administración sea corresponsable de la contaminación del suelo incluirán criterios claros sobre estos incentivos.

El Artículo 38 regula la Recuperación voluntaria de suelos.

La mayoría de las Comunidades Autónomas han tomado parte activa en materia de suelos contaminados, y, basándose en los procedimientos contemplados en el RD 9/2005, han hecho un gran esfuerzo, están llevando a cabo su propio desarrollo normativo con el objeto de regular procedimientos específicos, requisitos, obligaciones y otros aspectos adecuados a las particularidades de cada territorio.

En la tabla 1.2.1.1. se resume la vigente legislación nacional.

Tabla 1.2.1.1. Legislación sectorial nacional y regional en suelos contaminados.

Legislación Nacional	Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados.
	Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados



Apartado 1.3

**Avances en la gestión de los residuos de
la industria extractiva**



En lo que se refiere a los estériles de mina, la explotación de los recursos mineros para la extracción de un mineral o roca puede conllevar, en función de las características del recurso y del yacimiento, una producción variable de estériles, dando lugar a un impacto ambiental que debe ser objeto de evaluación y, en su caso, de aplicación de medidas correctoras y medidas compensatorias para prevenir los efectos adversos sobre el medio ambiente. En el de las rocas ornamentales como el granito y el mármol, la relación varía entre el 40-60 % y en el caso de las pizarras de techar puede aumentar hasta el 85 %.

Según la estadística minera correspondiente al 2013, publicada por el Ministerio de Industria, Energía y Turismo (MINETUR 2013), se cuenta con 2.942 explotaciones, que divididas en los sectores mencionados, resultan 37 explotaciones de minerales energéticos (1,26 %), 5 de metálicos (0,17 %), 172 explotaciones de minerales industriales (5,84 %), 563 explotaciones de rocas ornamentales (19,14 %) y 2.165 de productos de cantera (73,56 %).

En cuanto a los **productos de cantera**, que son los mayoritarios, si se considera la evolución en los últimos cinco años, el valor total de la producción ha descendido en cerca del 9%, como queda patente en la figura 1.3.1.

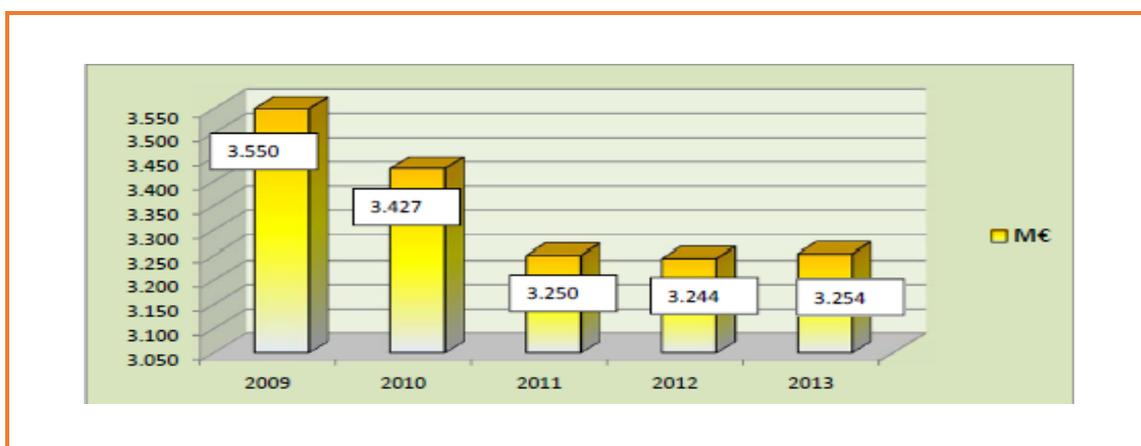


Figura 1.3.1. Evolución del valor de la producción de materiales de cantera.



De los productos de cantera, las calizas son el producto mayoritario (figura 1.3.2), y el uso preferente son áridos para la construcción (figura 1.3.3).

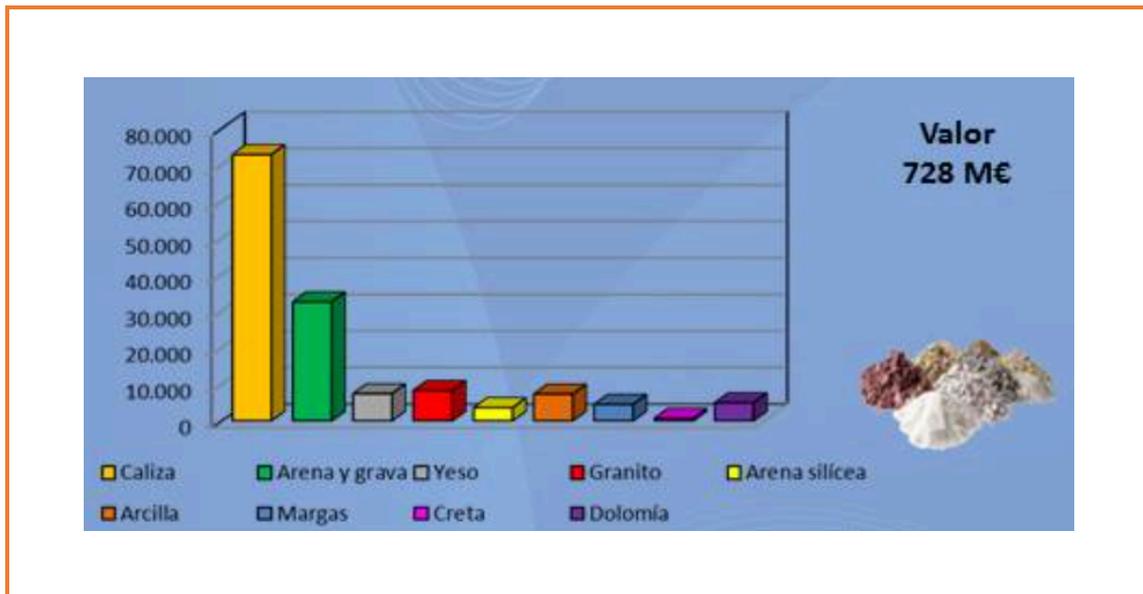


Figura 1.3.2. Producción del material de cantera en miles de toneladas.

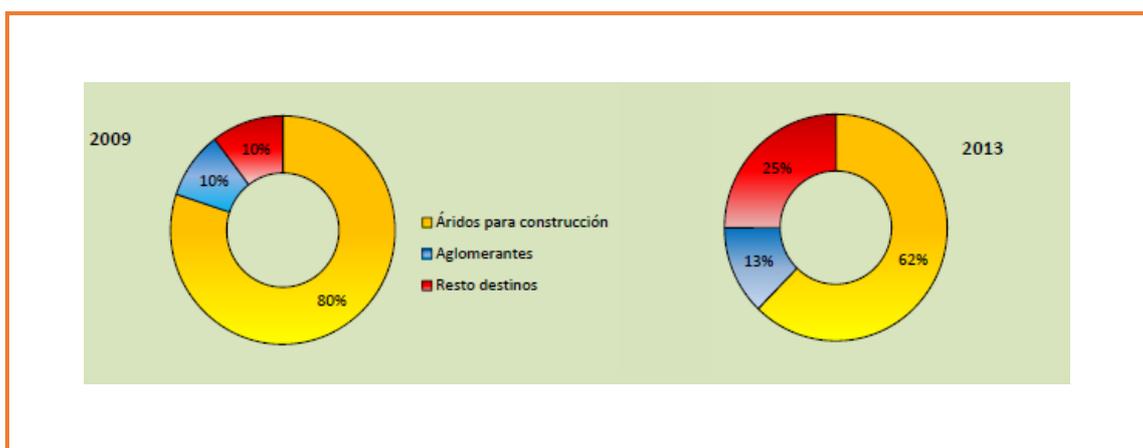


Figura 1.3.3. Comparativa destino del material de cantera.



En la figura 1.3.4 aparece el valor de la producción minera por Comunidades Autónomas, y en la tabla 1.3.1, el número de explotaciones.

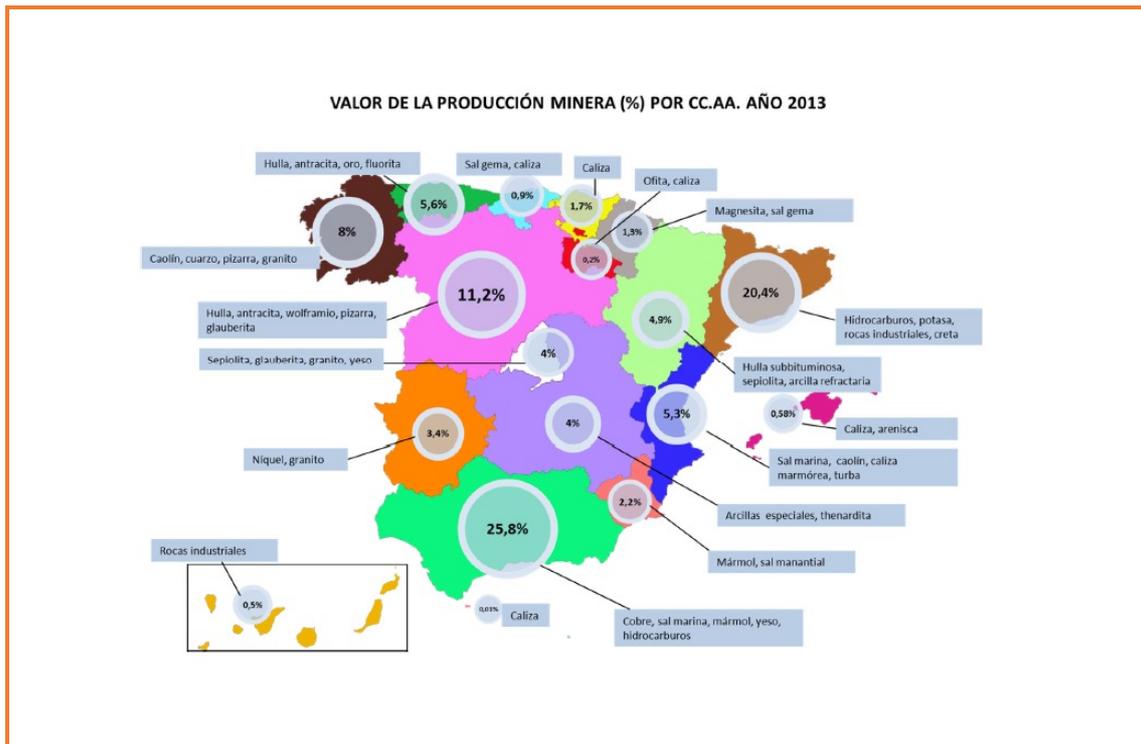


Figura 1.3.4. Producción minera en España por Comunidades.

Los **residuos mineros** que presentan sustancias peligrosas en concentraciones que pueden derivar en ecotoxicidad, proceden de la explotación de los minerales metálicos y de su beneficio (concentrado), beneficio que se realiza en plantas mineralúrgicas mediante un tratamiento físico-químico.

Dependiendo del contenido de metales y, principalmente, del azufre en forma de sulfuros y la alcalinidad del medio natural, el efecto sobre el medio ambiente puede llegar a ser crítico, especialmente, sobre los ecosistemas acuáticos.

**Tabla 1.3.1.** Explotaciones mineras en España por Comunidades.

	CARBÓN	HIDROCARBUROS	MINERALES METÁLICOS	MINERALES INDUSTRIALES	ROCAS ORNAMENTALES	PRODUCTOS DE CANTERA	TOTAL AUTONOMÍA
ANDALUCÍA		4	2	29	75	392	502
ARAGÓN	3			13	43	134	193
ASTURIAS	7		1	11	2	45	66
BALEARES				3	22	49	74
CANARIAS				3		58	61
CANTABRIA				6	4	25	35
CASTILLA Y LEÓN	15	1	1	18	104	341	480
CASTILLA-LA MANCHA	2			29	17	245	293
CATALUÑA		5		5	47	307	364
CEUTA						1	1
EXTREMADURA			1	3	24	73	101
GALICIA				14	116	135	265
LA RIOJA					1	55	56
MADRID				3	9	51	63
MURCIA				5	53	49	107
NAVARRA				3	3	35	41
PAÍS VASCO				2	9	38	49
VALENCIA				25	34	132	191
TOTAL:	27	10	5	172	569	2.165	2.942

Fuente: MINETUR-Estadística Minera anual 2013 (número de explotaciones por Autonomía - Año 2013)



La minería metálica desarrollada en España a lo largo de los siglos, ha dejado un pasivo ecológico en forma de grandes masas de residuos acumuladas en escombreras, presas de lodos, o balsas e, incluso, en áreas marinas. Será necesario avanzar en la detección e inventariado de estas zonas contaminadas, así como en su descontaminación.

La disposición adicional segunda del Real Decreto 975/2009, de 12 de junio, obliga a realizar antes del 1 de mayo de 2012, un Inventario de instalaciones de residuos mineros abandonadas, situadas en territorio español, que tengan un impacto medioambiental grave o que puedan convertirse a medio o corto plazo en una amenaza grave para la salud o seguridad de las personas y bienes o para el medio ambiente.

Se disponía ya de un Inventario Nacional de Escombreras y Balsas, realizado por el Instituto Geológico y Minero Español (IGME) entre los años 1983-1989, actualizado en lo relativo a las balsas en el año 2002. A fin de dar cumplimiento a la mencionada disposición adicional, las autoridades españolas iniciaron su actualización en lo correspondiente a las instalaciones abandonadas.



Apartado 1.4

**Avances en la gestión de los suelos
contaminados**



La gestión de emplazamientos contaminados tiene como objetivo evaluar y, en su caso, reducir el riesgo de efectos adversos sobre los receptores a un nivel aceptable. Este proceso de gestión, se inicia con un estudio documental o de investigación retrospectiva, que puede dar lugar a investigaciones más detalladas en los emplazamientos y, dependiendo del resultado de éstas, se establecen las medidas de remediación. Se utilizan indicadores que muestran el progreso en cuatro fases clave de gestión: estudio preliminar/identificación del emplazamiento, investigación preliminar, investigación principal del emplazamiento y aplicación de las medidas de reducción de riesgos.

Las primeras etapas de recopilación de datos y propuestas de posibles indicadores de la contaminación local del suelo, “suelos contaminados”, “lugares contaminados”, comienzan a verse a nivel europeo en 1996. En 2001, la Agencia Europea de Medio Ambiente (EEA) comienza el desarrollo de un conjunto de indicadores que tienen una relevancia política, con una base estable y manejable, con el objetivo de poder realizar los “Informes del Estado del medio ambiente europeo”. En 2001 comienza a utilizarse el Índice o conjunto de indicadores CSI 015 “Progress in management of contaminated sites”. Este Índice ha sufrido numerosas modificaciones, y revisiones. Se han tomado datos oficiales en seis periodos.

Los últimos datos recopilados (EEA, 2015), han sido durante la campaña organizada por el JRC European Soil Data Centre en 2011-2012 con los National Reference Centres for Soil en 39 países asociados a la red European Environment Information and Observation Network (EIO-NET). En la actualidad (Octubre 2015), están siendo actualizados por el JCR.

El término "emplazamiento contaminado" (SC), se refiere a una zona bien definida donde se ha confirmado la presencia de contaminación del suelo y esto representa un riesgo potencial para los seres humanos, o los otros receptores.



Las medidas de gestión de riesgo, como la remediación, pueden ser necesarias dependiendo de la gravedad del riesgo de efectos adversos a los receptores en el marco del uso actual o previsto del sitio.

El término "emplazamientos potencialmente contaminados" (SPC) se refiere a emplazamientos donde se sospecha, pero no se ha verificado, que la contaminación del suelo es inaceptable, y donde investigaciones pormenorizadas se deben llevar a cabo para verificar si existe un riesgo inaceptable de impactos adversos sobre los receptores.

Ambos parámetros se introdujeron por primera vez en la solicitud de datos de 2011. El alcance de la contaminación del suelo también se evaluó en las solicitudes de datos anteriores, pero los resultados se obtuvieron a partir de otros parámetros (en particular, las cuatro etapas clave de la gestión). Este enfoque no se utilizó en la solicitud de datos de 2011.



1.4.1 | Progreso en gestión de suelos contaminados a nivel Europeo

Identificación de los emplazamientos.

Según los últimos datos consultados (EEA, 2015), que se representan en la figura 1.4.1.1, la contaminación del suelo en países miembros de la EEA que requiere recuperación está presente en aproximadamente 250.000 emplazamientos, según estimaciones recientes por datos. Y se espera que este número crezca. Se estima que existen casi 3 millones de emplazamientos con suelos potencialmente contaminados, en los que hay, o ha habido, actividades potencialmente contaminantes (incluyendo los 250.000 de sitios ya mencionados) y se necesita investigación para determinar si se requiere remediación. La densidad media de SPC identificados es de 2,46 SPC/1000 habitantes (figura 1.4.1.2). Si las investigaciones actuales continúan, el número de suelos contaminados que necesitará remediación se incrementará en un 50% para el año 2025. El término Emplazamiento Potencialmente Contaminado (EPC) se entiende de diferente manera en los países encuestados: mientras en algunos países los EPCs se interpretan en el sentido de aquellos para los que las actividades potencialmente contaminadas han sido planificadas- como es el caso de Bélgica, Luxemburgo, los Países Bajos y Francia - en otros países se necesita una evidencia más clara para calificar un emplazamiento como potencialmente contaminado (por ejemplo, Austria, Hungría, Noruega, Italia).

Más de 80.000 emplazamientos se han limpiado en los últimos 30 años en los países donde los datos sobre remediación están disponibles. Aunque el rango de actividades (y su importancia relativa como focos localizados de la contaminación del suelo) puede variar considerablemente desde las actividades industriales y comerciales de Europa hasta el tratamiento y eliminación de residuos, según han informado las fuentes más importantes (figuras 1.4.1.3, 1.4.1.4 y 1.4.1.5).

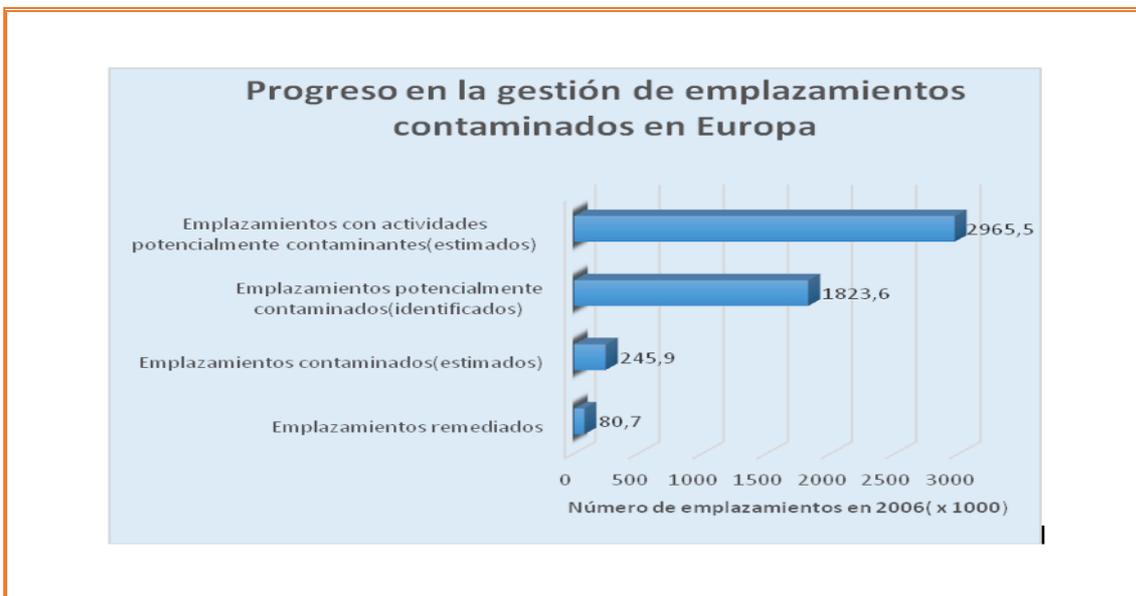


Figura 1.4.1.1. Progreso de la gestión de emplazamientos contaminados en Europa.

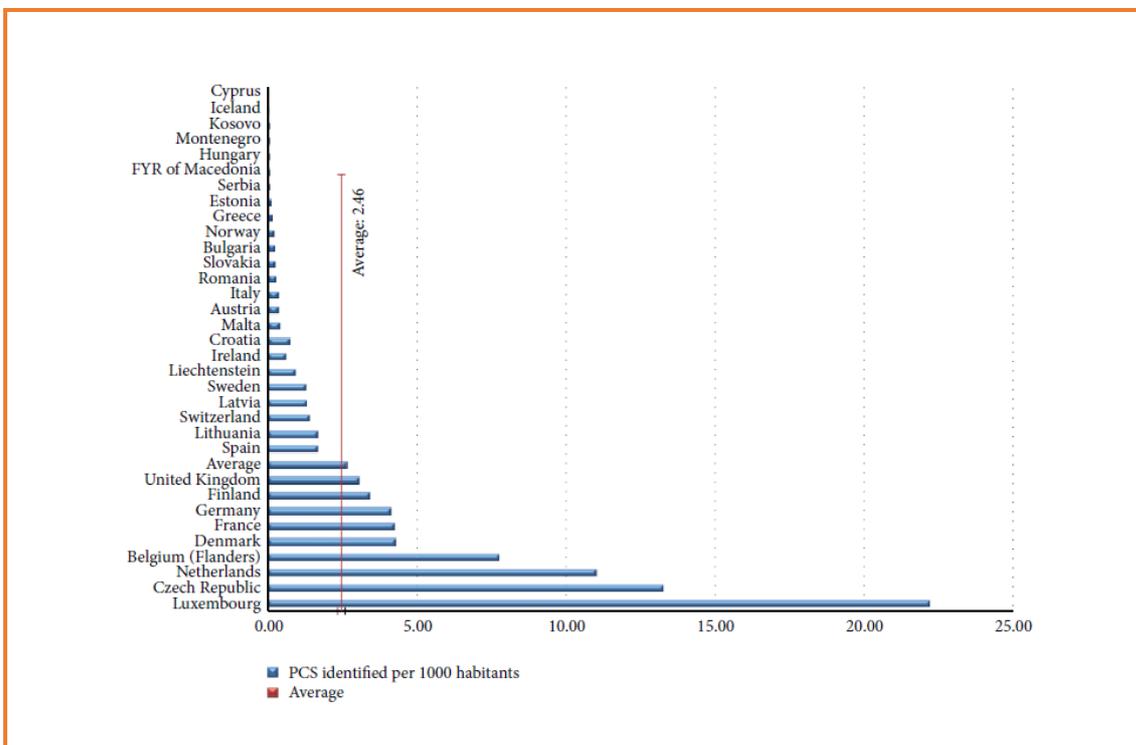


Figura 1.4.1.2. Densidad de suelos potencialmente contaminados identificados/1.000 habitantes.

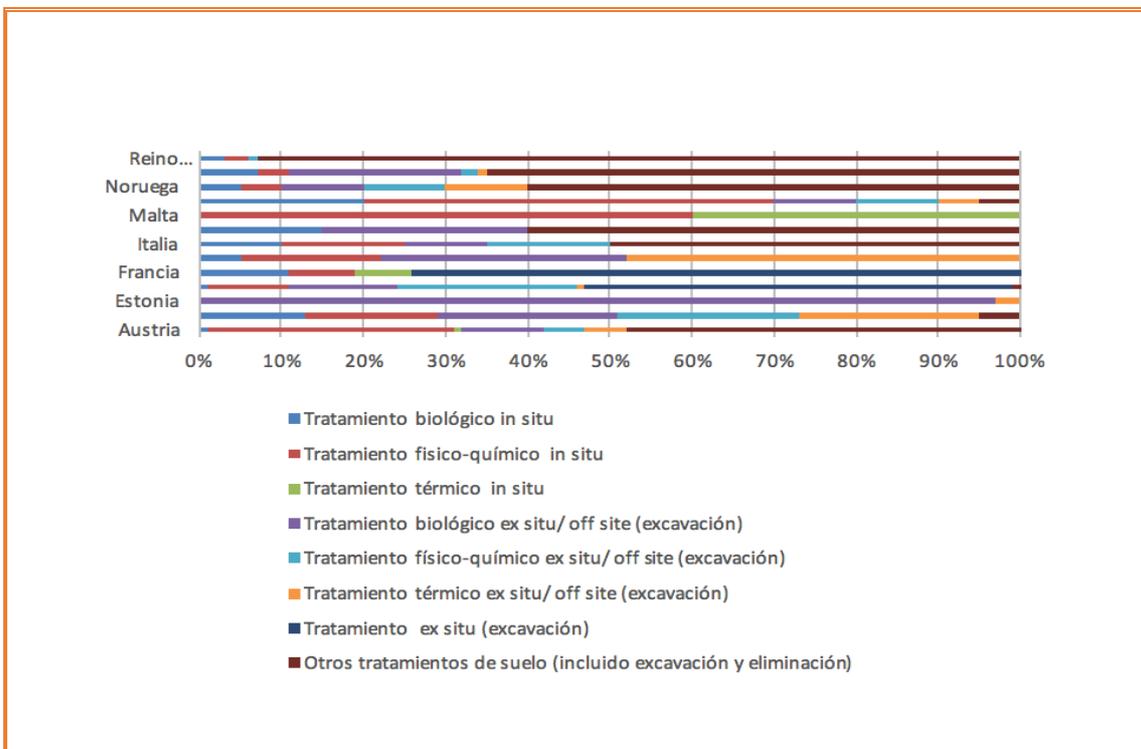


Figura 1.4.1.3. Principales técnicas de remediación de suelos contaminados.

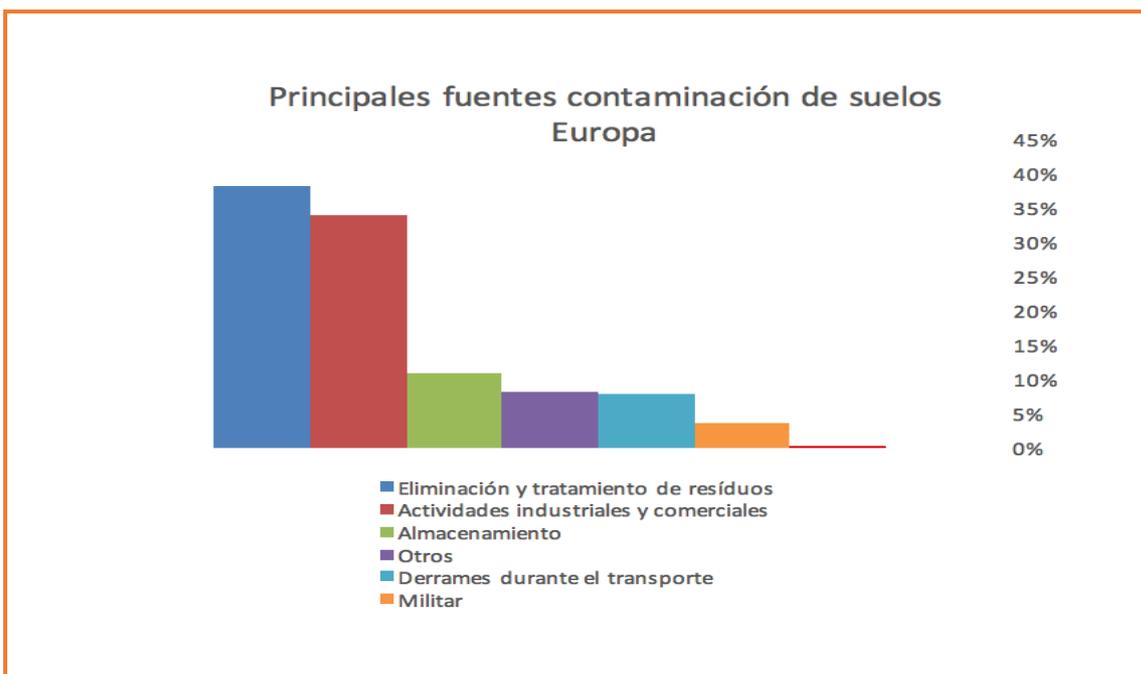


Figura 1.4.1.4. Principales fuentes de contaminación en Europa.

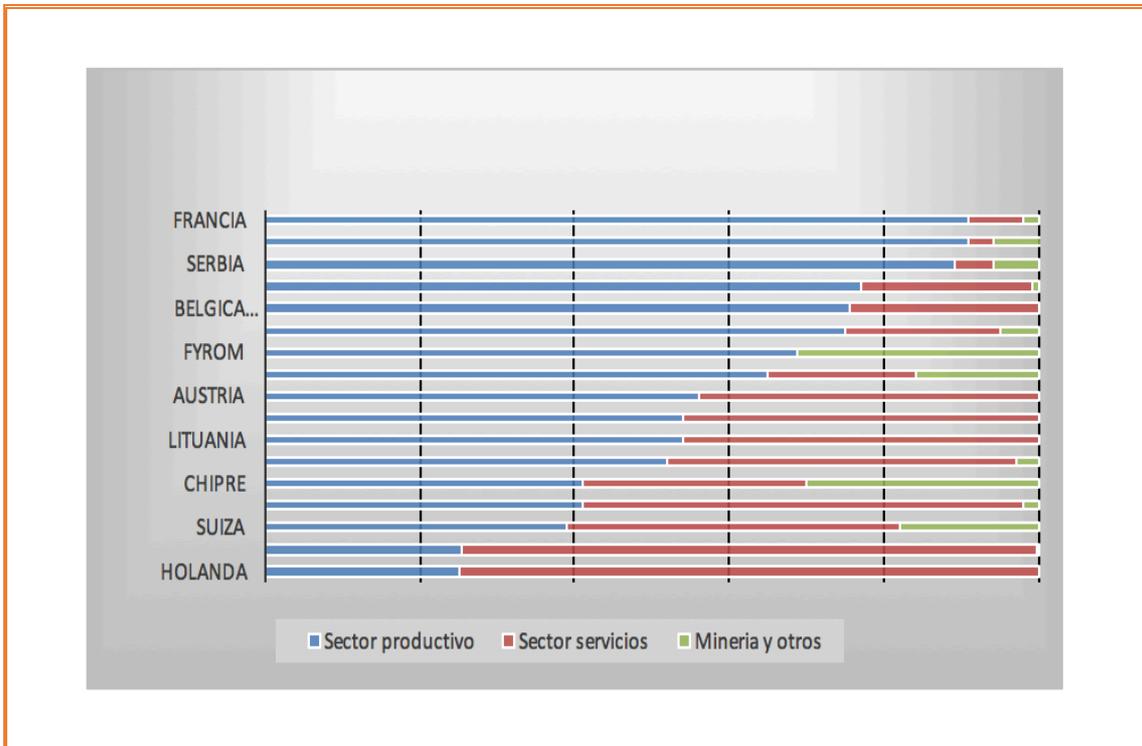


Figura 1.4.1.5. Análisis de los sectores responsables de la contaminación de suelos.



1.4.2 | Progreso en gestión de suelos contaminados a nivel nacional

Identificación de los emplazamientos.

Los datos de los que se ha dispuesto son los suministrados en los informes (EEA, 2015) de la red EIONET, en el año 2011. En la figura 1.4.2.1 se representa el número de emplazamientos potencialmente contaminados, emplazamientos contaminados y los recuperados.

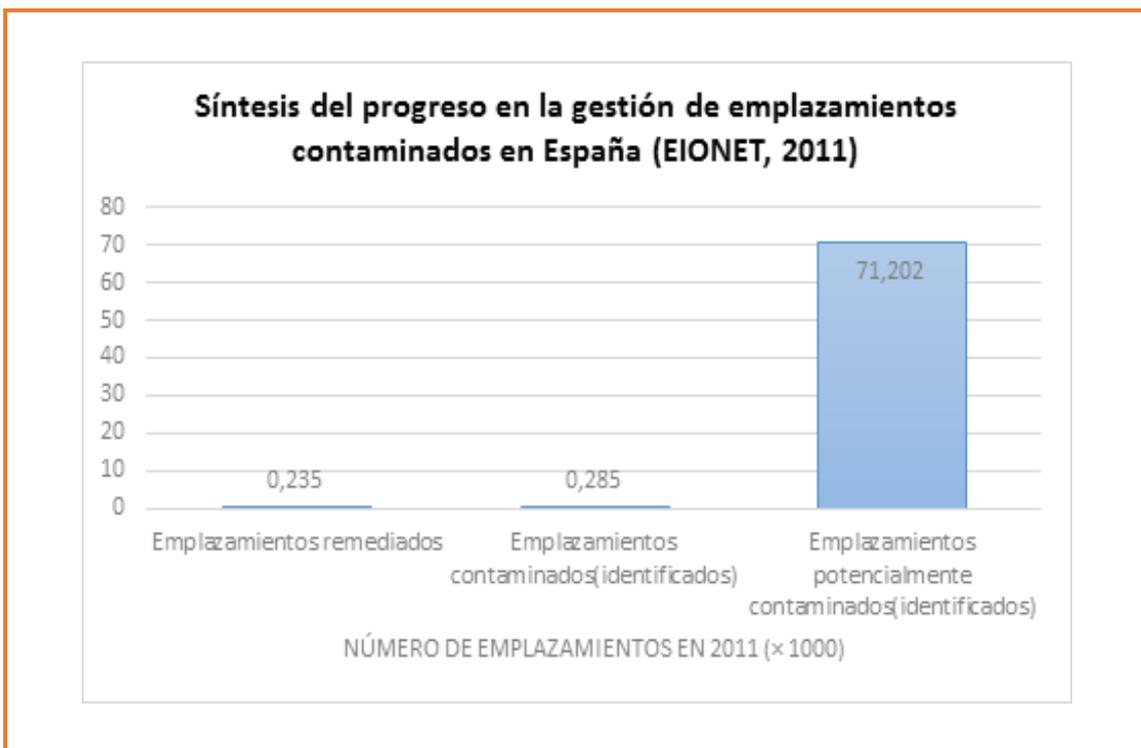


Figura 1.4.2.1. Gestión de emplazamientos contaminados en España.



En 2006 se realiza el Inventario de Emplazamientos Contaminados a nivel Nacional y Regional, con información de las Actividades potencialmente contaminadoras del suelo (APS) y de suelos contaminados (SC). Los sectores que más contribuyen a la contaminación son actividades industriales y almacenamiento (figura 1.4.2.2).

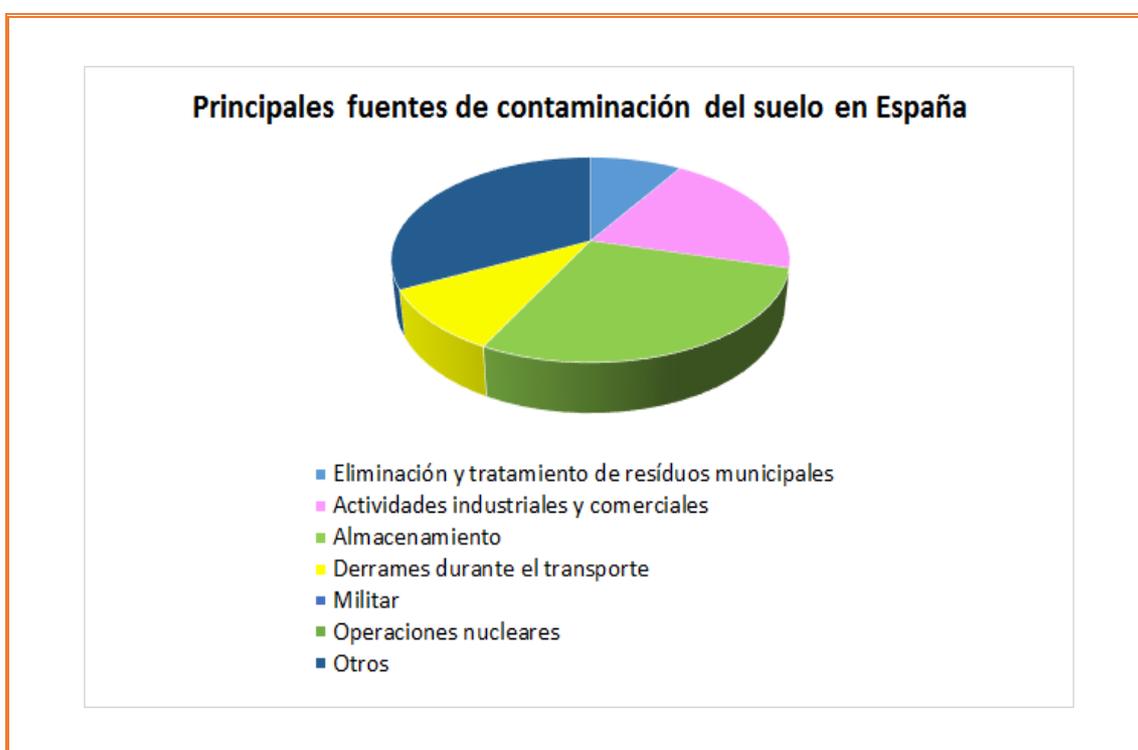


Figura 1.4.2.2. Principales fuentes de contaminación del suelo a nivel nacional (2006).

Capítulo 02

Justificación y objetivos



Justificación

Para asegurar la protección de la salud humana, el medio ambiente y el máximo aprovechamiento de los recursos contenidos en los residuos, se requiere un profundo conocimiento técnico en muy distintos ámbitos como son: los procesos industriales generadores de los residuos, los distintos tratamientos de éstos, la composición y contaminantes presentes en ellos y que se pretenden reintroducir en el ciclo económico, los requisitos de las instalaciones o medios receptores, etc... Es esencial, por tanto, destinar recursos humanos y económicos para incrementar el conocimiento en esos ámbitos de forma que permitan desarrollar la legislación de residuos basada en criterios técnicos (subproductos, normas generales de valorización, instalaciones de tratamiento de los residuos, fin de la condición de residuos...).

No hay una percepción clara de los beneficios ambientales, económicos y sociales derivados de una correcta gestión, como son la protección de los ecosistemas, la mayor disponibilidad de materias primas, cada vez más escasas y caras, y la creación de nuevos empleos relacionados con la gestión de los residuos y en particular, con las industrias del reciclado. Tampoco se perciben claramente los costes ambientales y económicos asociados a la incorrecta gestión de los mismos.

La normativa y estrategias de gestión de residuos, plantean como objetivos el fomentar la utilización (valorización) de materiales naturales excavados en la construcción de obras de tierra (terraplenes, pedraplenes y rellenos todo-uno), así como en la restauración de espacios degradados y en obras de acondicionamiento o relleno, y establecer criterios ambientales para el uso de otros materiales procedentes del tratamiento de RCD no peligrosos en esos destinos.



También plantean dichas legislaciones:

- ✚ Reducir la necesidad de instalaciones de residuos de las industrias extractivas (RIE) mediante la aplicación de mejoras técnicas disponibles en materia de prevención, mediante la valorización de los RIE en nuevos usos o aplicaciones cuando sea posible.
- ✚ Fomentar el reciclado y valorización de los RIE, promoviendo el estudio de nuevos usos cuando sea técnicamente posible e impulsar su demanda.
- ✚ La corrección y compensación de los impactos sobre el medio ambiente que no puedan eliminarse «a priori».

Se pretende que se aplique el principio de proximidad de forma que cuando se tenga que acudir a la eliminación y valorización de residuos mezclados, ésta se realice en las instalaciones adecuadas más cercanas al lugar en el que se genera el residuo.

En base a lo anterior, se desarrolla este proyecto, que forma parte de otro más amplio que el grupo de investigación en contaminación de suelos de la Universidad de Murcia ha estado llevando a cabo en relación con la línea de investigación “Recuperación de suelos contaminados mediante técnicas ecoeficientes”.

La problemática en suelos contaminados por metales pesados en la Región de Murcia es muy significativa tanto en calidad como en cantidad. La contaminación metálica en los emplazamientos mineros, donde éstas actividades han persistido durante grandes períodos de tiempo (algunas con una antigüedad superior a los 4.000 años), es extensa y en determinadas ocasiones elevada, llegando a alcanzar valores muy por encima de los valores de fondo que se encuentran en estas zonas.



Entre dichos emplazamientos se encuentran los sedimentos de la Bahía de Portmán, que constituyen un grave problema por su magnitud y su fuerte impacto ambiental, y que tienen características químicas y mineralógicas semejantes a los de la sierra pero con influencia marina, estando bajo condiciones reductoras aquellos que superan los 40 cm de profundidad.

Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.

Portmán es un pueblo de pescadores y mineros con más de 2.000 años de antigüedad (fue fundado por los romanos en el siglo I, como Portus Magnus), que ha venido desarrollando actividad minera desde entonces. Aunque a fecha de 2015 las explotaciones han cesado, la cantidad de residuos contaminados depositados en la Bahía y sus alrededores (la inmensa mayoría por el lavadero Roberto entre los años 1957 y 1990), son numerosas las infraestructuras que se desarrollan en las inmediaciones del emplazamiento y las que pueden realizarse en el futuro, a lo que se une la inexistencia de estudios sobre si dichas infraestructuras de hormigón allí ubicadas se han visto o no afectadas.



Objetivos

Los objetivos principales son:

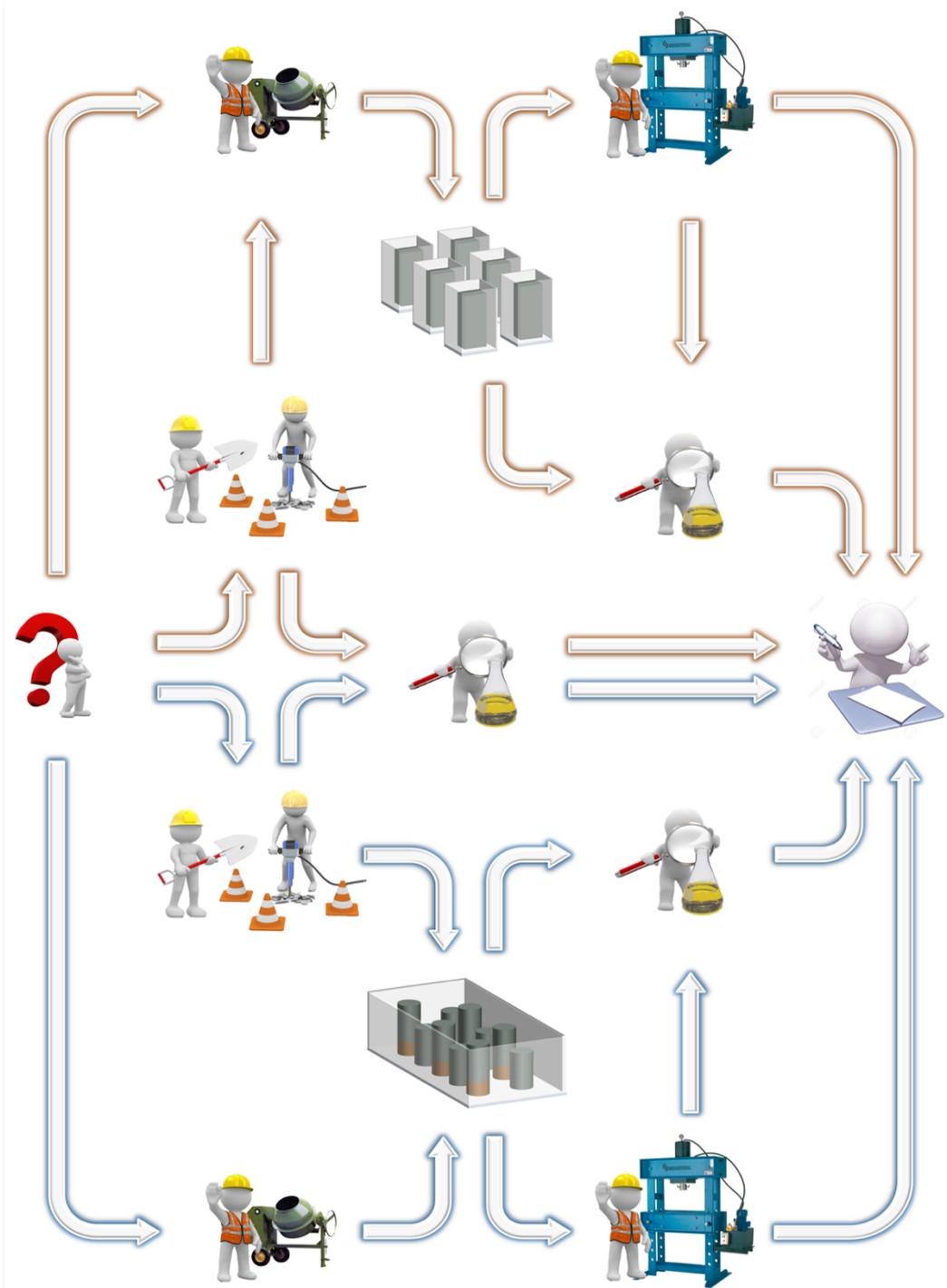
- 1) Realizar un estudio del posible efecto que los suelos contaminados, que existen en la bahía de Portman y proceden de residuos minerometalúrgicos, pueden provocar en infraestructuras realizadas con hormigón con las que se encuentren en contacto.
- 2) Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.

Estos objetivos se pueden conseguir a través de los siguientes objetivos parciales:

- 1) Estado del arte de la contaminación del suelo y procesos de alteración.
- 2) Caracterización físico-química del material de partida, análisis de lixiviados y Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.
- 3) Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.
- 4) Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.

Capítulo 03

Plan de Trabajo





Toma de decisiones. En esta etapa se analizó qué queremos hacer y a donde queremos llegar, definiendo el como, el cuando y el porqué. El estudio se divide en dos experiencias, que aún siendo paralelas, tuvieron lugar en dos períodos de tiempo distinto. La primera experiencia está enfocada a la valorización de los materiales, mientras que la segunda está dirigida al estudio del riesgo de impacto que tales materiales podrían tener sobre las infraestructuras.



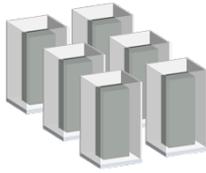
Toma de muestras. Definido en el paso anterior lo que pretendemos hacer, procedemos con la selección de los puntos de muestreo y la recogida de las muestras necesarias para llevar a cabo ambas experiencias. Los materiales utilizados, la zona donde se han tomado, las cantidades, así como cualquier otra característica con la relevancia significativa, se especifica en capítulos posteriores de este documento.



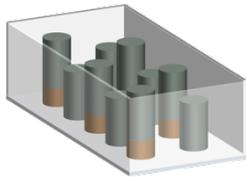
Análisis químicos. Todas las muestras necesarias para llevar a cabo ambas experiencias, recogidas durante la etapa anterior, se llevan a laboratorio para analizarlas de forma tanto cualitativa como cuantitativa. Además, a lo largo del desarrollo de las experiencias se tomarán muestras sólidas y líquidas en cada etapa que también serán analizadas en el laboratorio.



Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



Experiencia 1. Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



Experiencia 2. El ensayo consiste en enterrar total o parcialmente las probetas de hormigón, en las muestras recogidas para el estudio y sumergir el conjunto en un líquido de características conocidas, manteniéndolas así durante distintos períodos de tiempo, tras los cuales, se extraen muestras de todo y se analizan en el laboratorio.



Análisis mecánicos. Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



Análisis de resultados. Esta es la etapa final, en la que teniendo en cuenta los materiales de partida, los resultados obtenidos de los análisis mecánicos y químicos en laboratorio, así como la normativa vigente, procedemos a redactar las conclusiones extraídas y, en medida de nuestras posibilidades, a señalar posibles uso y aplicaciones del estudio realizado.

Capítulo 04

Material y métodos



Apartado 4.1

Zona de estudio



La zona de estudio se encuentra situada en la Región de Murcia, en el SE de España, figura 4.1.1, donde son abundantes las zonas de tradición de minería metálica (Pb-Zn-Ag), que en la actualidad se encuentran abandonadas. Tanto en el término municipal de Mazarrón, como en la Sierra Minera (La Unión), se observa una intensa actividad minera que ha tenido lugar en el pasado, con consecuencias sobre el entorno natural, y con alteraciones graves sobre el paisaje.



Figura 4.1.1. Zona de estudio, Bahía de Portman, Sierra Minera La Unión, Murcia

La explotación de estos depósitos minerales comienza con los fenicios y los cartagineses (siglos V-IV A.C.). Los romanos llegaron a explotar galerías de hasta 500 metros de profundidad en estas zonas, situando a los asentamientos de época romana relacionados directamente con explotaciones mineras o con pequeños hornos de tratamiento de menas.



En las zonas mineras tras una etapa relativamente tranquila, a finales del siglo XIX, se activan las labores mineras hasta finales del siglo XX que coincide con el fin de la actividad.

Entre los años 1842 - 1950 tiene lugar la etapa de desarrollo, pero es de 1950 a 1990 cuando se produce una nueva recuperación con nuevas bases tecnológicas, tras la cual, cesa la actividad. En la figura 4.1.2 se observa las etapas de colmatación de la Bahía.



Figura 4.1.2. Colmatación de la Bahía de Portman

De la Sierra Minera de la Unión se obtenían, hasta 1991, minerales de plomo, plata, cinc y otros, contenidos en las piritas, que suponían una aportación a la producción nacional del 40% de plomo, el 60% de plata, el 12% de cinc y 130000 t/año de piritas.



Los estériles, procedentes de los lavaderos de gravimetría y de flotación diferencial, se estuvieron vertiendo en las ramblas hasta el año 1956. La flotación es un proceso de separación y concentración de minerales que permite el tratamiento de minerales cuyas bajas leyes no permitirían su concentración por otro procedimiento económicamente rentable.

El impacto de esta actividad ocupa aproximadamente un área de 50 Km² en la que se han inventariado 1902 pozos mineros y 12 cortas de mina que ocupan un área total de 2.4 Km². Además se han cuantificado 2351 depósitos de residuos que ocupan un área aproximada de 9 Km², y un volumen del orden de 175 Mm³ en tierra y otros 25 Mm³ en el mar (Bahías de Portmán y el Gorguel). Del total de residuos minero-metalúrgicos, el 60% en volumen se encuentra en las cuencas de las ramblas que vierten al Mar Menor, y el 40% restante lo hacen al Mar Mediterráneo (García, 2004).

En la Sierra de Cartagena-La Unión, el primer lavadero de flotación fue El Concilio, situado en la zona del Gorguel.

El lavadero Roberto, situado a orillas de la playa de la Bahía de Portman, comenzó su construcción en 1952. Su puesta en marcha tuvo lugar en 1957 con 1000 t/día, pasando a 6000 t. en el año 1968; a 7000 t. en 1972, hasta llegar en el año 1978 a las 8000 t/día, con unas leyes medias de 1,5-2% Pb, 2-3% Zn.

La prolongada actividad minera ha tenido consecuencias sobre el entorno natural. En las laderas de los montes con zonas mineras se han ido acumulando residuos procedentes de las minas. Un punto singular de gran impacto de la minería en la zona, y que constituye uno de los puntos negros del Mediterráneo, es la Bahía de Portman. Se encuentra en la actualidad totalmente aterrada por sedimentos procedentes del vertido del Lavadero Roberto (Sociedad Minera Metalúrgica de Peñarroya), que comenzó su funcionamiento en los años cincuenta. (Martínez Sanchez Valencia)

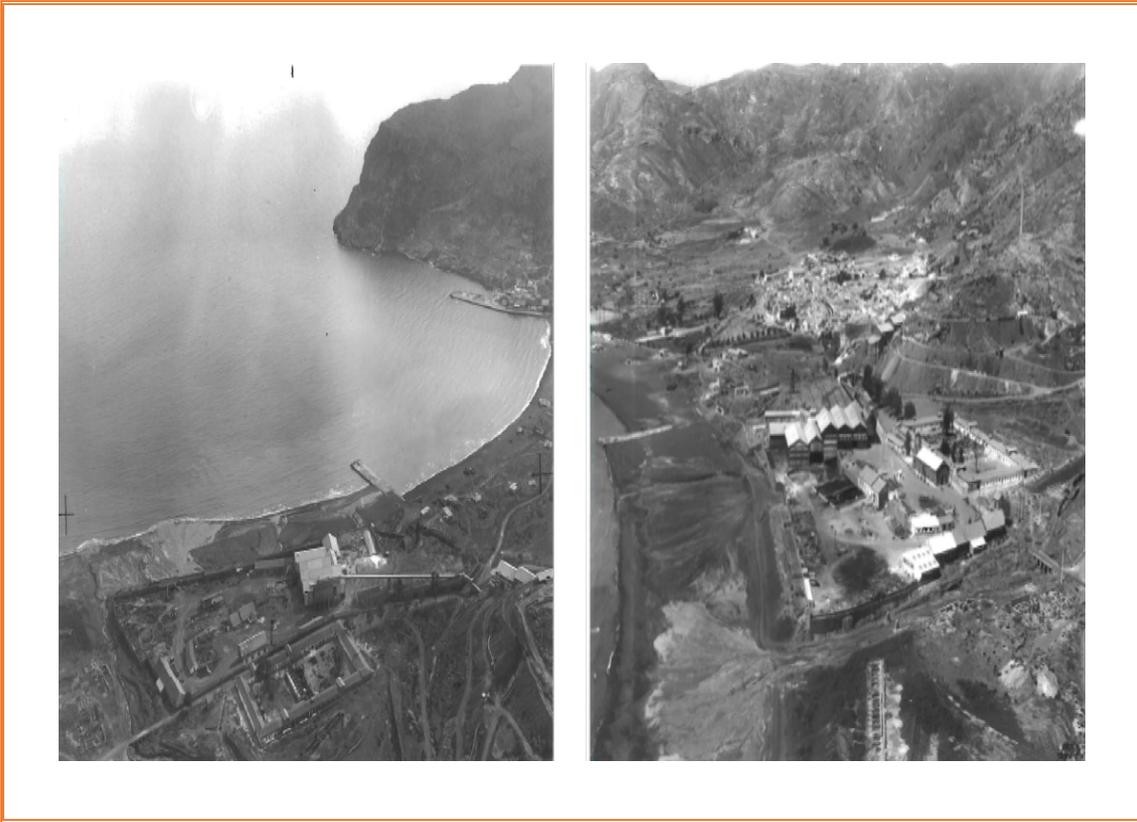


Figura 4.1.3. Lavadero Roberto en Portman.



Apartado 4.2

Diseño de la selección del material



4.2.1 | Material contaminado

Localización de los puntos de muestreo.

Para la localización de los puntos de muestreo en el terreno se usó un Sistema de Posicionamiento Global (GPS).

El sistema de captura de datos GeoExplorer 3 es un receptor y colector de datos GPS integrado para cartografía, localización de ubicaciones nuevas, y actualización de datos espaciales y datos GIS. También funciona con el software GPS Pathfinder ® Office para planificación de misiones, transferencia de datos, creación de diccionarios de datos, importación/exportación de datos, y posprocesamiento. Dispone de antena interna y fuente de alimentación, así como de un receptor de 12 canales de alta rentabilidad.

Las funciones principales del sistema de captura de datos GeoExplorer 3 son: captura de datos geográficos, utilización y actualización de datos GIS existentes, y navegación en el campo.

Esta información se almacena en uno o más archivos de datos que pueden transferirse al software Pathfinder Office de Trimble para su posprocesamiento y edición. Los datos pueden entonces exportarse a gran variedad de formatos compatibles con GIS.

Para lograr la precisión requerida, el sistema de captura de datos GeoExplorer 3 necesita registrar datos de cuatro satélites por lo menos durante el tiempo mínimo requerido. Sin embargo, en este trabajo se ha configurado el sistema para que registre datos de un mínimo de cinco satélites para que el software de posprocesamiento pueda calcular la precisión de las posiciones generadas.



Los cinco satélites juntos proporcionan la redundancia necesaria para las precisiones requeridas en este trabajo. Cuando el número de satélites disponibles es inferior a cinco se produce una pérdida de “enganche”.

En este caso se ha utilizado el GeoExplorer 3 para actualizar los datos de una base GIS o CAD existente. Antes de salir al campo se editaron los diccionarios de datos especificando las configuraciones que el sistema precisas para la toma de puntos de control. Para ello se utiliza el software Pathfinder Office.

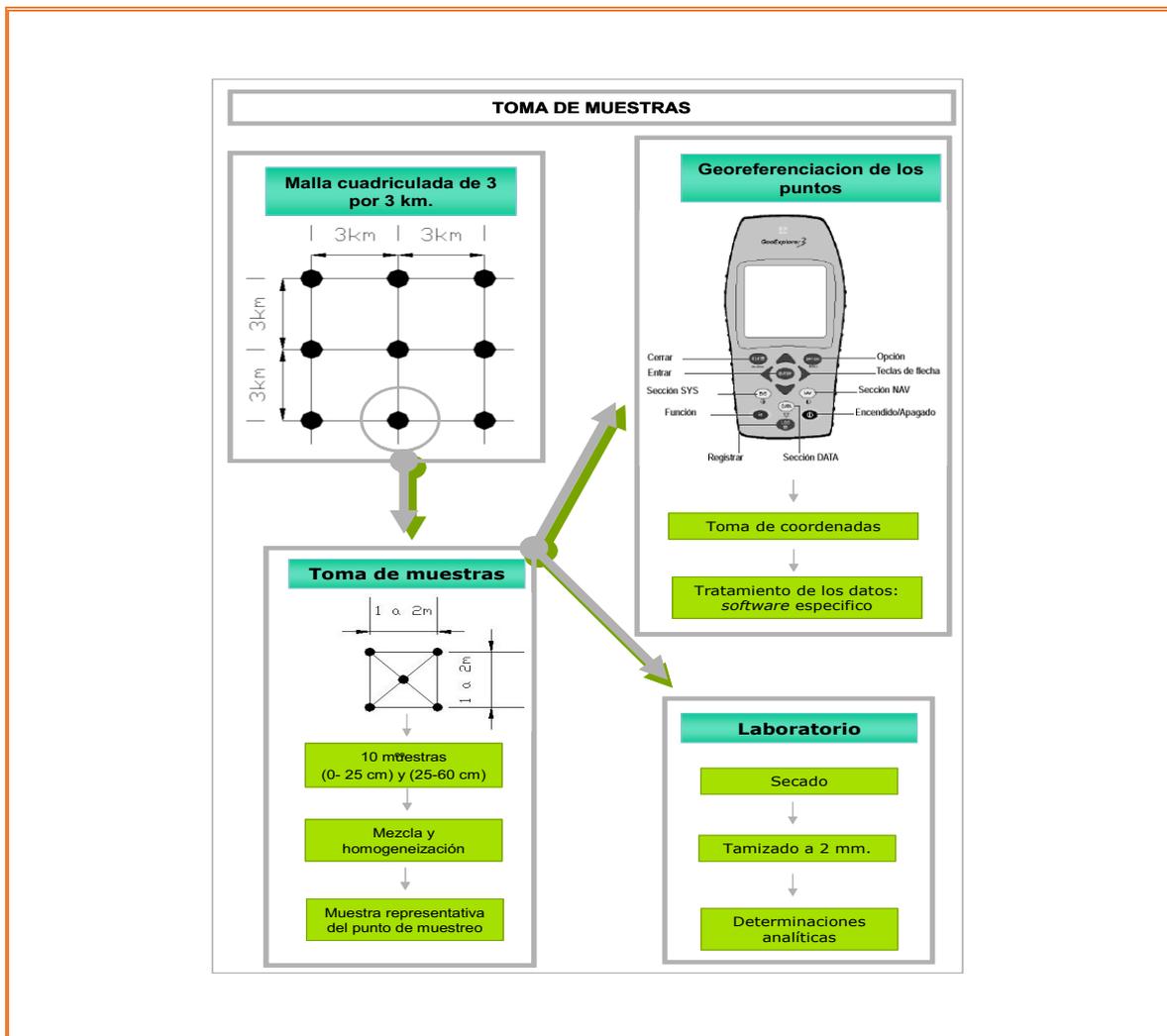


Figura 4.2.1.1. Sistema de captura de datos GeoExplorer 3



Se han estudiado varios tipos de materiales para su caracterización:

A. Sedimentos superficiales con alteración supergénica:

- Lavados y depositados por el mar.
- Deposito por vertido directo.

B. Sedimentos de profundidad.

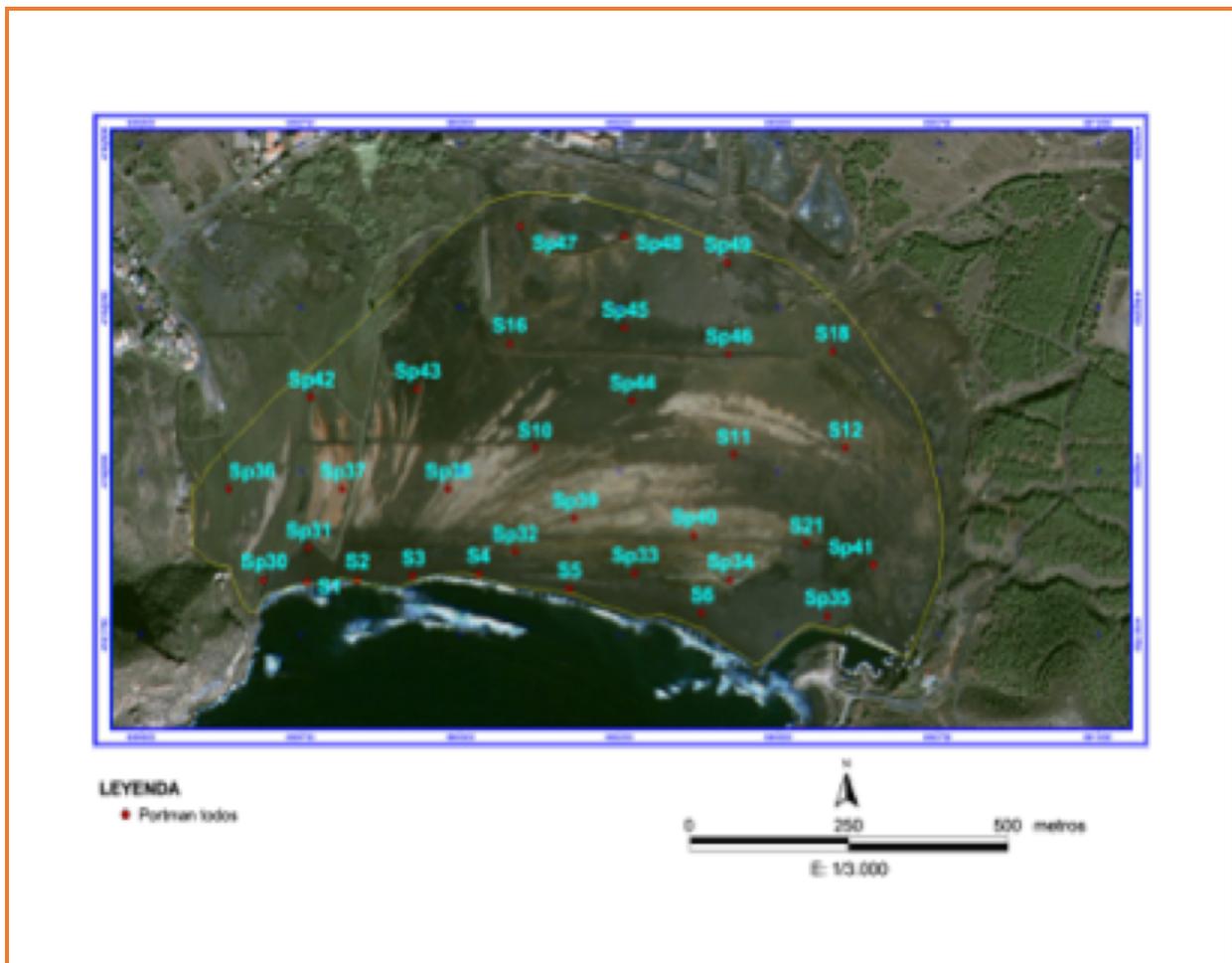


Figura 4.2.1.2. Plano de muestreo.



Toma de muestras.



Figura 4.2.1.3. Toma de muestras.

Esta se llevó a cabo:

- ✚ En profundidad: muestras de los distintos sondeos metro a metro hasta llegar a los 10 m.
- ✚ En superficie: en distintos puntos de la Bahía en la capa superior entre unos 30 y 50 cm.
- ✚ En perfiles según su variabilidad hasta 1 m. La parte superior de los sondeos (hasta unos 30 cm).



Se localizaron dos áreas de amplia representatividad en cuanto a características de visu. Se recogió la cantidad suficiente de cada material para llevar a cabo dos tipos de experiencias distintas:

Experiencia 01: **Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.**

✚ Experiencia 02: de estudio del riesgo de los suelos contaminados con metales pesados para las infraestructuras de hormigón.

Las muestras recogidas se transportaron al laboratorio, se homogeneizaron mediante medios mecánicos y se secaron al aire. Para la caracterización de los sedimentos se tomaron alicuotas de 2 kg para su procesado y una vez en el laboratorio, las muestras de sedimento fueron inmediatamente secadas al aire, tamizadas a 2 mm y almacenadas hasta su análisis. (Martínez Sánchez et al., 2005)



4.2.2 | Material de cantera

Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



4.2.3 | Cemento

El cemento utilizado para este estudio fué un cemento resistente a sulfatos y agua de mar, de tipo-clase II/A-V 52.5 N/SRC y conforme a la norma UNE 80303-1, cuyas características se detallan en las tablas 4.2.3.1 y 4.2.3.2.

Tabla 4.2.3.1. Características del cemento.

Propiedades químicas	Valores medios	Especificaciones norma
Sulfatos	$(3,10 \pm 0,23) \%$	$\leq 4,0 \%$
Cloruros	$(0,06 \pm 0,00) \%$	$\leq 0,1 \%$

Propiedades físicas	Valores medios	Especificaciones norma
Principio de fraguado	$(175 \pm 16) \text{ min}$	$\geq 45 \text{ min}$
Final de fraguado	$(228 \pm 17) \text{ min}$	---
Expansión de Le Chatelier	$(0,3 \pm 0,5) \text{ min}$	$\leq 10 \text{ mm}$

Propiedades mecánicas	Valores medios	Especificaciones norma
2 días	$(36,4 \pm 1,9) \text{ N/mm}^2$	$\geq 20 \text{ N/mm}^2$
7 días	$(49,8 \pm 1,4) \text{ N/mm}^2$	---
28 días	$(58,3 \pm 1,3) \text{ N/mm}^2$	$\geq 52,5 \text{ N/mm}^2$

**Tabla 4.2.3.2.** Características del Clíinker.

Propiedades químicas	Valores medios	Especificaciones norma
C ₃ A	(2,17 ± 1,01) %	≤ 6,0 %
C ₃ A + C ₄ AF	(15,19 ± 1,08) %	≤ 22,0 %



4.2.4 | Aguas

Para el estudio se utilizaron tres tipos de aguas: el agua de la red urbana, el agua destilada y el agua de mar.

Agua de la red urbana.

Utilizada para la fabricación del mortero y el hormigón.

Agua destilada.

Utilizada para llevar a cabo el curado de probetas de mortero durante las experiencias de valorización.

Agua de mar.

Utilizada para curar probetas de mortero durante las experiencias de valorización y para reproducir las condiciones de riesgo de afección a las infraestructuras en la experiencia 02.



4.2.5 | Arenas

Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.

El árido fino y árido grueso.

Para la fabricación de las probetas, se utilizó tres tipos de granulometría, cuyos resultados aparecen en las tablas 4.2.5.1, 4.2.5.2 y 4.2.5.3.

**Tabla 4.2.5.2.** Datos técnicos gravilla 11-22. Designación técnica: árido 11,2-22,4 mm.

	Valores medios	Norma
Contaminantes orgánicos ligeros	0,0 %	UNE 932-1:97 y 7224
Compuestos de azufre totales SO ₃	0,027 %	UNE EN 1744-1:99
Sulfatos solubles en ácido	0,0 %	UNE EN 1744-1:99
Cloruros	0,027 %	UNE EN1744-1:99
Resistencia a la fragmentación	29	UNE EN 1097-2:99
Densidad de partículas	2,7 gr/cm ³	UNE EN 1097-6:2001
Absorción de agua	0,50 %	UNE EN 1097-6:2001
Determinación de finos	0,0 %	UNE EN 933-2:96
Indice de lajas	10	UNE EN933-3/97
Porcentaje de caras machacadas	100 %	UNE EN 933-5:1999
Densidad aparente del conjunto	1,35	IT-CA-01 ARIMESA

Tamiz mm	Cernido %	Retenido %	Curva granulométrica cernido vs tamiz
64	100	0	
32	100	0	
16	75	25	
8	1	99	
4	0	100	
2	0	100	
1	0	100	
0,5	0	100	
0,25	0	100	
0,125	0	100	
0,063	0	100	
Fino	7,24		

Notas: Este árido está en posesión del marcado CE según las normas EN 12620, EN 13043 y EN 13242.

**Tabla 4.2.5.3.** Datos técnicos garbancillo 5-11. Designación técnica: árido 5,6-11,2 mm.

	Valores medios	Norma
Contaminantes orgánicos ligeros	0,0 %	UNE 932-1:97 y 7224
Compuestos de azufre totales SO ₃	0,027 %	UNE EN 1744-1:99
Sulfatos solubles en ácido	0,0 %	UNE EN 1744-1:99
Cloruros	0,027 %	UNE EN1744-1:99
Resistencia a la fragmentación	29	UNE EN 1097-2:99
Densidad de partículas	2,7 gr/cm ³	UNE EN 1097-6:2001
Absorción de agua	0,50 %	UNE EN 1097-6:2001
Determinación de finos	0,1 %	UNE EN 933-2:96
Indice de lajas	7	UNE EN933-3/97
Porcentaje de caras machacadas	100 %	UNE EN 933-5:1999
Densidad aparente del conjunto	1,35	IT-CA-01 ARIMESA

Tamiz mm	Cernido %	Retenido %	Curva granulométrica cernido vs tamiz
64	100	0	
32	100	0	
16	100	0	
8	63	37	
4	6	94	
2	1	99	
1	0	100	
0,5	0	100	
0,25	0	100	
0,125	0	100	
0,063	0	100	
Fino	6,30		

Notas: Este árido está en posesión del marcado CE según las normas EN 12620, EN 13043 y EN 13242.

**Tabla 4.2.5.4.** Datos técnicos arena especial 0-4. Designación técnica: árido 0-44 mm.

	Valores medios	Norma
Contaminantes orgánicos ligeros	0,0 %	UNE 932-1:97 y 7224
Compuestos de azufre totales SO ₃	0,027 %	UNE EN 1744-1:99
Sulfatos solubles en ácido	0,0 %	UNE EN 1744-1:99
Cloruros	0,027 %	UNE EN1744-1:99
Azul de metileno S/100 g finos	0 g/100 g	UNE 932-1:97
Azul de metileno S/Kg fracción	0,25g/Kg	UNE 932-1:97
Contenido en humus	NO	UNE 933-8:2000
Equivalente de arena	78,5	UNE 933-8:2000
Densidad de partículas	2,7 gr/cm ³	UNE EN 1097-6:2001
Absorción de agua	0,50 %	UNE EN 1097-6:2001
Determinación de finos	11,8 %	UNE EN 933-2:96
Densidad aparente del conjunto	1,50	IT-CA-01 ARIMESA

Tamiz mm	Cernido %	Retenido %	Curva granulométrica cernido vs tamiz
64	100	0	
32	100	0	
16	100	0	
8	100	0	
4	98	2	
2	68	32	
1	45	55	
0,5	32	68	
0,25	25	75	
0,125	18	82	
0,063	12	88	
Fino	3,14		

Notas: Este árido está en posesión del marcado CE según las normas EN 12620, EN 13043 y EN 13139.



Apartado 4.3

**Diseño de las experiencias de
valorización de residuos**



Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



Apartado 4.4

**Diseño de las experiencias de riesgo de
los materiales contaminados a las
infraestructuras**



Se han definido cuatro escenarios de evaluación E1, E2, E3 y E4 en ambiente marino, con condiciones reductoras y oxidantes, y dos tipos de sedimentos representativos de la Bahía, así como una zona control con agua de mar.

Los escenarios son:

- ✚ E1. Hormigón sumergido al 100% en ambiente marino y condiciones reductoras.
- ✚ E2. Escenario E1 más un período de desecación.
- ✚ E3. Hormigón sumergido al 50% en ambiente marino con oscilación de la capa freática.
- ✚ E4. Escenario E1 más un período de desecación.

Fabricación de las probetas.

Fabricamos 21 pares de probetas de hormigón conforme a normativa ([Norma UNE EN 12350-2:2006](#)) de dimensiones 30 cm de alto x 15 cm de diámetro.

El hormigón se elaboró, amasando 350 Kg de cemento/m³, 1.050 Kg arido fino/m³, 900 Kg de arido grueso/m³ (de los cuales el 80% es de tamaño máximo de árido de 20 mm y el 20% restante de 12 mm) y 160 litros de agua/m³. La relación agua cemento es 0,46. La figura 4.4.2 muestra la masa de hormigón amasada. Una vez la masa está lista, se procede a rellenar los moldes cilíndricos hasta un tercio de su capacidad y con una barra de acero se pincha 25 veces a lo largo de la superficie para romper las posibles burbujas de aire formadas y dejar la masa homogénea.



A continuación se rellena otro tercio del molde y se repite el proceso de pinchado de la masa, pero hasta llegar a la capa anterior para producir el efecto de “cosido” entre ambas. Completamos el tercio restante, de manera que la masa desborde el molde y se repiten el proceso de costura entre capas. La figura 4.4.3 muestra los procesos de pinchado de la masa de hormigón para coser las capas.



Figura 4.4.2. Fabricación del hormigón.

A continuación, con un mazo de goma se golpea la superficie del molde para compactar la mezcla y evitar la formación de huecos.

Llegados a este punto, se procede a eliminar el hormigón que desbordó y dejar la masa enrasada con el borde del molde mediante una llana.

Las probetas se dejan en reposo sin moverlas y a la sombra durante 24 horas, cubriendo la superficie del molde con una arpillera húmeda para evitar evaporaciones de agua, transcurrido el cual, éstas se han endurecido y procedemos con el desmoldado.



Inmediatamente finaliza el proceso de desmoldado, las probetas son referenciadas y se introducen en cámara húmeda a una temperatura de (20 ± 1) °C y una humedad $\geq 96\%$ durante 27 días.

Al mismo tiempo, se mandó construir 3 contenedores de fibra de vidrio de dimensiones 1,5 m de largo x 0,5 m de ancho x 0,5 m de alto, forradas en su interior con materiales resistentes a soluciones ácidas. Una vez las probetas han curado en la cámara húmeda, se introducen en los contenedores, dando comienzo los escenarios descritos al inicio de esta sección.

Modelización de los escenarios.

Escenarios 1 y 3.

El primer contenedor albergará 10 de las probetas de hormigón y sedimento contaminado 01, la segunda, otras 10 probetas de hormigón y sedimento contaminado 02 y la tercera, únicamente 6 probetas (éstas harán la función de muestra de referencia o blanco).

En el interior de los contenedores las probetas se disponen de forma paralela en dos filas, dejando un distancia mínima de 10 centímetros entre unas y otras de tal manera que, de forma alternativa, una de ellas descansará sobre una plataforma de unos 15 cm de altura mientras que la otra estará apoyada sobre la superficie del baño.

De esta forma, al introducir los sedimentos contaminados, las que descansan sobre plataformas quedarán enterradas un 50% mientras que el resto lo estarán al 100%. La figura 4.4.3 muestra la disposición de las probetas en los contenedores.



Colocadas las probetas en la posición deseada y los contenedores llenos con los sedimentos contaminados correspondientes, se procedió a introducir agua de mar hasta que ésta se situó a unos 5 cm por encima de la superficie del sedimento, manteniendo el mismo a un nivel constante a lo largo de la experiencia.

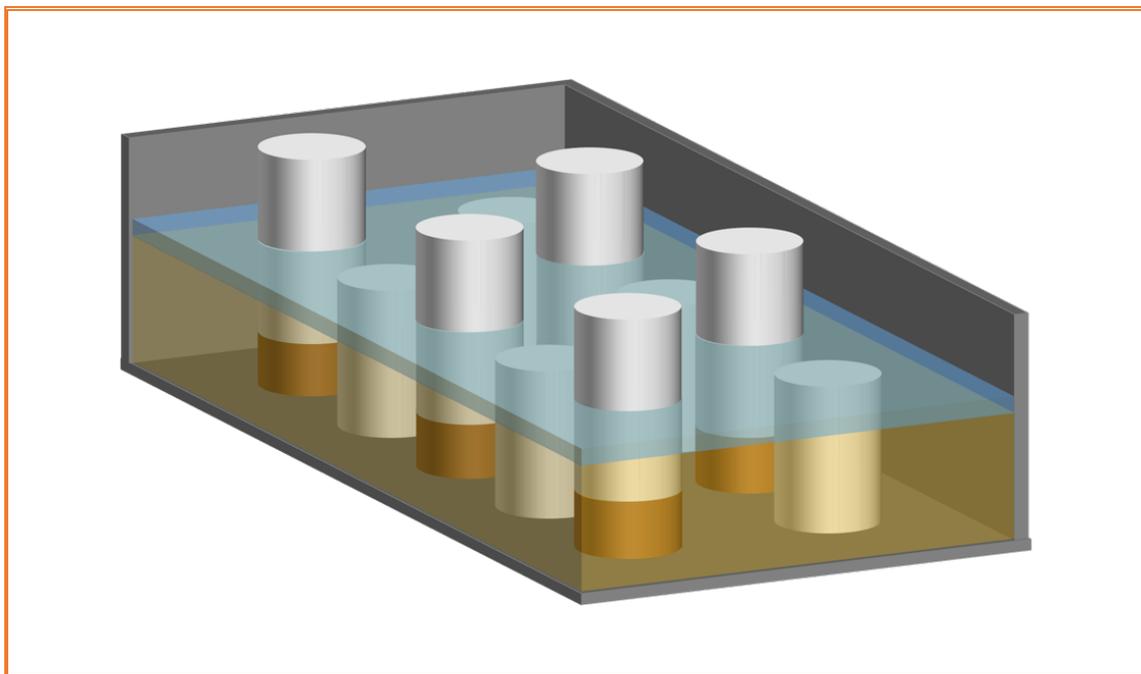


Figura 4.4.3. Infografía de uno de los contenedores con sedimentos contaminados y agua.

Transcurridos 4 meses desde la inmersión, extraemos dos probetas del contenedor que contiene el sedimento contaminado O1 (una de las enterradas al 100% y su homóloga paralela enterrada al 50%) y procedemos a reponer el espacio vacío que dejan con el otro juego de probetas fabricadas inicialmente.

Del mismo modo, procedemos con el contenedor que contiene el sedimento contaminado O2 y con la que contiene las probetas de referencia (de esta última solo se extrae una).



Las probetas extraídas son refrentadas con mortero de azufre (Norma UNE 83303:1984) para conseguir paralelismo entre caras y se rompen a compresión según normativa vigente (Norma UNE EN 12390-3:2002), utilizando para ello la prensa SERVOSIS 150T, calibrada (figura 4.4.4).



Figura 4.4.4. Prensa SERVOSIS 150T.

Antes de poner la probeta en la máquina de ensayos se le seca el exceso de humedad de la superficie, así como los platos de carga de la máquina, debiendo eliminarse cualquier resto de gravilla u otro material extraño de las superficies de la probeta que han de estar en contacto con los platos.

Las probetas deben centrarse respecto al plato inferior con una aproximación de $\pm 1\%$ de la dimensión normalizada del diámetro de la probeta cilíndrica. Se selecciona una velocidad de carga constante dentro del rango de 0,2 MPa/s (N/mm²·s) a 1,0 MPa/s (N/mm²·s). La velocidad de carga aplicada fue de 980 Kg/cm² · s, lo que está dentro del rango indicado.



Se aplica la carga a la probeta sin choques y se incrementa continuamente, a la velocidad seleccionada $\pm 10\%$, hasta que no se pueda soportar más carga.

La prensa se configuró para detenerse a primera rotura. Una vez rotas, se toman esquirlas de la superficie a distintas alturas (superior, centro e inferior) y se llevan a laboratorio para analizarlas.

El escenario descrito se repitió con las probetas en contacto con los diferentes materiales a los 11, 18, 24 y 31 meses desde que fueron introducidas.

Entre tanto, se medirá el pH y la conductividad de las aguas de contacto. Durante los primeros tres meses, las mediciones se harán cada 2 ó 3 días y posteriormente, el tiempo se alargará a cada 7, 15 y 30 días.

El total de muestras ha analizar se compone de 57 muestras líquidas o alícuotas por contenedor y 75 muestras sólidas o esquirlas (tres por probeta rota), quedando almacenadas para investigaciones posteriores.

Escenarios 2 y 4.

Estos escenarios comienzan en el momento que se lleva a cabo la quinta extracción (31 meses), dejando las probetas de reposición en contacto con los sedimentos acuosos y no reponiendo más agua.

Se pasa entonces a la fase de desecación estática. Las probetas fueron extraídas a los 45, 51, 57 y 64 meses desde que fueron introducidas.

Las probetas extraídas son refrentadas con mortero de azufre ([Norma UNE 83303:1984](#)) para conseguir paralelismo entre caras y se rompen a compresión (figura 4.4.4) según normativa vigente ([Norma UNE EN 12390-3:2002](#)), utilizando para ello la prensa SERVOSIS 150T, calibrada (figura 4.4.4).



Antes de poner la probeta en la máquina de ensayos se le seca el exceso de humedad de la superficie, así como los platos de carga de la máquina, debiendo eliminarse cualquier resto de gravilla u otro material extraño de las superficies de la probeta que han de estar en contacto con los platos.

Las probetas deben centrarse respecto al plato inferior con una aproximación de $\pm 1\%$ de la dimensión normalizada del diámetro de la probeta cilíndrica.

Se selecciona una velocidad de carga constante dentro del rango de 0,2 MPa/s (N/mm²·s) a 1,0 MPa/s (N/mm²·s). La velocidad de carga aplicada fue de 980 Kg/cm² · s, lo que está dentro del rango indicado.

Se aplica la carga a la probeta sin choques y se incrementa continuamente, a la velocidad seleccionada $\pm 10\%$, hasta que no se pueda soportar más carga.

La prensa se configuró para detenerse a primera rotura. Una vez rotas, se toman esquirlas de la superficie a distintas alturas (superior, centro e inferior) y se llevan a laboratorio para analizarlas.

En total se tomaron 51 muestras sólidas o esquirlas (tres por probeta rota), quedando almacenadas para investigaciones posteriores.

Nomenclatura de las probetas.

Las probetas, antes de introducirlas en cámara húmeda son referenciadas con una letra seguida de un número que representa el tiempo, en meses, que la probeta permanecerá en contacto con los sedimentos contaminados.

Así pues, se utilizó:

- ✚ La letra A para las probetas de referencia o blanco.



- ✚ La letra B para las probetas inmersas un 50% en solución sedimento 01 + agua destilada.

- ✚ La letra C para las probetas inmersas un 100% en solución sedimento 01 + agua destilada.

- ✚ La letra D para las probetas inmersas un 50% en solución sedimento 02 + agua destilada.

- ✚ La letra E para las probetas inmersas un 100% en solución sedimento 02 + agua destilada.



Apartado 4.5

Métodos mecánicos y analíticos



4.5.1 | Determinaciones analíticas generales

Descripción de las muestras.

Se siguió la metodología propuesta por FAO en la [Guía para la descripción de perfiles de suelos \(1977\)](#) para la descripción de las características más representativas de las muestras en lo que respecta a la localización y descripción del material: color en húmedo y en seco (Soil Color Charts Munsell, 1992), textura, estructura, consistencia en húmedo y en seco, poros, contenido de fragmentos de rocas y minerales, etc.

Determinaciones analíticas generales.

Las muestras fueron secadas al aire y posteriormente se separó la fracción tierra fina (< 2 mm) de las gravas, que fueron cuantificadas. A la fracción tierra fina se le realizaron las siguientes determinaciones analíticas:

- ✚ pH. Medido en H₂O en suspensión a una relación 1:1 (suelo: agua).
- ✚ Conductividad eléctrica. Medida en el extracto 1:1 (suelo: agua) y expresada en mS/cm.
- ✚ Carbonato cálcico equivalente. Se determinó mediante el método volumétrico del calcímetro de Bernard, que previamente fue calibrado frente a CO₃Na₂ R.A., partiendo del peso adecuado de tierra fina, según su contenido en carbonatos. Los resultados se expresaron en porcentaje (%).

En la figura 4.5.1.1 se muestra uno de los medidores portátiles de pH y conductividad eléctrica (A) y el tamiz de separación inicial a 2mm (B).

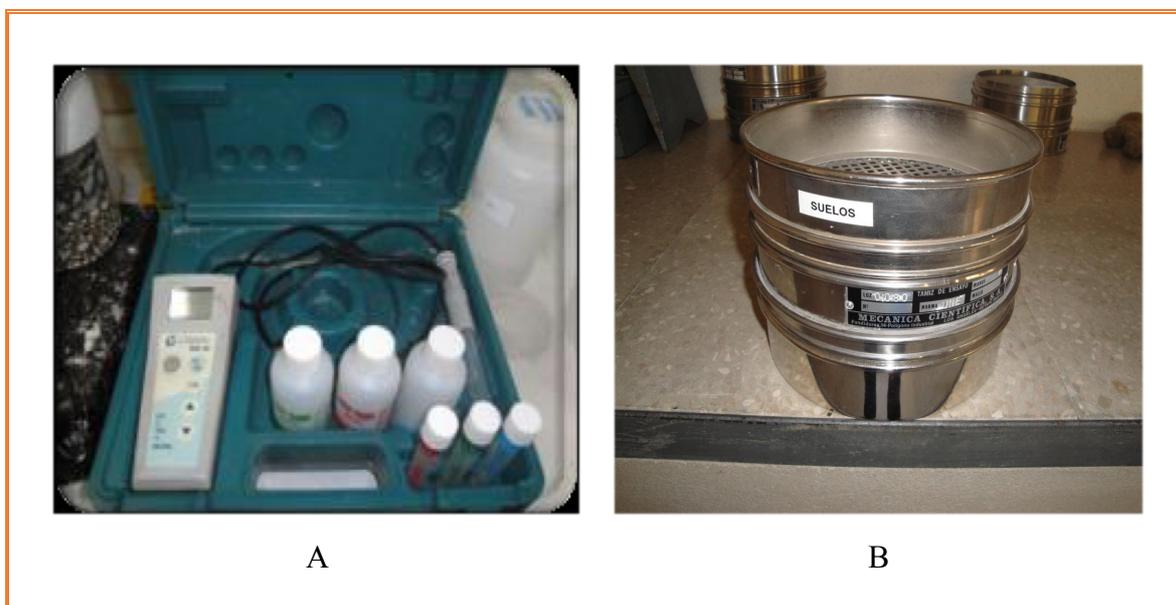


Figura 4.5.1.1. A) Medidor de pH y conductividad eléctrica y B) Tamiz de 2mm de luz de malla.

Determinaciones granulométricas.

Este ensayo se realizó utilizando el analizador de tamaños de partículas LS 13 320 de Beckman Coulter.

El LS 13 320 de Beckman Coulter, mide la distribución del tamaño de partículas que están suspendidas en un líquido o en forma de polvo seco utilizando los principios de dispersión de la luz.

Consiste en un banco óptico y cinco módulos de muestreo: el Módulo de Líquido Universal (ULM), el Módulo de Líquido Acuoso (ALM), el Sistema Tornado de Polvo Seco (DPS), el Módulo Micro Líquido (MLM).

El LS 13 320 incorpora la tecnología de PIDS, patentada por Beckman Coulter, para suministrar un alcance dinámico que abarque desde 0,04 hasta 2.000 μm .



Figura 4.5.1.2. Analizador de tamaño de partículas LS 13 320 Beckman Coulter (en líquido).

Antes de que se lleve a cabo cualquier muestreo, el material original debe ser perfectamente homogeneizado.

Para efectuar la dispersión de la muestra necesitamos un diluyente. Este diluyente no debe reaccionar química ni físicamente con la muestra y su color debe ser diferente al del láser, de lo contrario, el instrumento no puede ver la muestra.

El diluyente utilizado es el calgón, una solución de polifosfato sódico alcalino (100g de polifosfato sódico + 15g de carbonato sódico anhidro en 2 litros de agua).

La dispersión de la muestra líquida nos permite ver la distribución correcta de la partícula.



Figura 4.5.1.3. Analizador de tamaño de partículas LS 13 320 Beckman Coulter (en seco).

Para el ensayo de la granulometría líquida se deben poner en contacto 5g de la muestra a analizar, 5 ml de calgón y 50 ml de agua ultrapura y se deja agitar durante 24 horas a unas 15 rpm para dispersar los posibles agregados.

Se realizaron dos muestreos en cada caso y se obtuvo la media de estos.

Se determinaron los porcentajes de arcilla ($\emptyset < 2$ micras), limo fino ($\emptyset 2-20$ micras), limo grueso ($\emptyset 20-50$ micras) y las fracciones de arena de 50-100, 100-250, 250-500, 500-1.000, 1.000-2.000 micras.

En este trabajo realizamos ambas medidas tanto en seco (figura 4.5.1.3) como en húmedo (figura 4.5.1.2) ya que utilizando la metodología en húmedo la densidad de las partículas era bastante alta lo que provocaba una decantación rápida de las mismas y no obteníamos unos resultados fiables.



Determinación de elementos potencialmente tóxicos (RTPs).

El estudio analítico de los elementos traza comprendió los contenidos totales y los solubles, para poder determinar la movilidad de los elementos traza en las muestras seleccionadas.

Determinación analítica del contenido de EPTs en los materiales.

Se determinaron los contenidos totales en la fracción de tierra fina (< 2 mm).

Tratamiento en microondas

Para la determinación del contenido de arsénico, plomo, cadmio y zinc se realizó una digestión previa de las muestras por triplicado en microondas Milestone ETHOS PLUS.

Se pesaron 100 mg de muestra molida en molino de bolas, se introdujeron en tubos de teflón y se adicionaron 5 ml de ácido fluorhídrico concentrado, 200 µl de ácido nítrico concentrado y 5 ml de H₂O milliQ. Los tubos de teflón se introdujeron en el microondas y se sometieron a una digestión durante 20 minutos (tabla 4.5.1.1).

El proceso se realiza sin intervención de temperatura, tras comprobar que la digestión se realiza correctamente, evitando la explosión de los tubos de teflón que se produce cuando el proceso alcanza altas temperaturas.

Tras la digestión, las muestras se llevaron a 50 ml.

**Tabla 4.5.1.1.** Etapas del proceso de digestión.

Etapa nm	Tiempo min	Potencia w
01	1	150
02	1	0
03	1	150
04	1	0
05	2	150
06	1	0
07	5	350
08	5	400
09	1	0
10	1	450
11	20	0

Finalmente, las muestras se pasaron por un filtro de $<45 \mu\text{m}$ y se guardaron en frigorífico para su análisis.

El uso de sistemas de digestión cerrados es empleado para evitar pérdidas en la determinación de elementos volátiles como As. Además, el hecho de utilizar recipientes cerrados permite que se alcancen mayores temperaturas mediante incrementos de presión, lo que es especialmente adecuado para muestras con matrices complejas (Sastre et al., 2002).

Estas técnicas con microondas se emplean frecuentemente y se han convertido en el procedimiento preferencial para la descomposición de muestras con gran diversidad de matrices como alimentos, rocas, vegetales, cenizas, suelos, sedimentos, etc...



En la determinación del contenido total de elementos traza se siguieron los procedimientos QA/QC (Quevauviller, 2002), empleando distintos materiales de referencia: NIST SRM 2711 Montana Soil, NIST SRM 2709 San Joaquin Soil, NCS DC 73319, NCS DC 73320, NCS DC 73321, NCS DC 73323, NCS DC 73324, NCS DC 73325.

Determinación analítica del contenido en EPTs solubles en agua.

Para la determinación del contenido en elementos traza solubles en agua se llevo a cabo un análisis de los elutriados de cada una de las muestras, conforme a normativa (norma EN 12457-1:2002).

Se pesaron 100 g de muestra y se introdujeron en una botella de plástico de 250 ml, a la que se adicionaron 200 ml de agua ultrapura (Solución 1:2) y se puso en agitación durante 24 horas utilizando un agitador por volteo.

Transcurrido el tiempo las muestras se filtraron, primero mediante un papel de nitrocelulosa recogiendo el sobrenadante y finalmente por un filtro de <math><45 \mu\text{m}</math>, guardando las disoluciones en frigorífico para su análisis.

AVS y SEM (Pb, Zn, Cd, Cu solubles en ácido)

La determinación de sulfuro soluble en ácido (Acid volatile sulfides (AVS)) y Metales extraíbles en ácido (simultaneously extracted metals (SEM)), se realiza mediante los procedimientos descritos en la bibliografía en los trabajos de Martínez Sánchez et al, (2007), Di Toro, et al (1992) y Fiedler, H. et al (1999).

Para la determinación del contenido de plomo, zinc, cadmio y cobre, se realiza una digestión previa de las muestras en HCl 2M.



Se pesa aproximadamente 1 gramo de la muestra, se calienta en una placa calefactora durante 2 horas a una temperatura de aproximadamente 60°C. Se deja enfriar y se filtra a través de papel de filtro normal, recogiendo el volumen filtrado y llevándose a 100 ml con agua MilliQ para analizar metales, esto es lo que denominamos SEM (extracción ácida).

El residuo que queda en el filtro se deja secar y posteriormente se recoge con cuidado volviéndose a pesar (peso NVS, sulfuros no volátiles).

Finalmente, el residuo junto con una muestra de suelo original se lleva al Servicio de Apoyo a las Ciencias Experimentales (SACE), donde son analizadas por el equipo CHNS-O, modelo EA-1108, de la casa CARLO ERBA INSTRUMENTS.

Dentro del equipo se introducen 10 mg de muestra en una cápsula de estaño, a una temperatura de oxidación de 1010°C durante 15 minutos. Los componentes de la muestra son arrastrados por una corriente de helio que los lleva hasta una columna cromatográfica, donde son separados y finalmente son reconocidos por un detector.

De este modo, se determina el NVS (sulfuros no volátiles) y el ST (sulfuros totales), obteniéndose el AVS (sulfuros volátiles) por diferencia.

Una vez obtenidos los AVS se procederá como en las ocasiones anteriores: para determinar los contenidos de metales pesados plomo, cadmio, cinc y cobre en las distintas extracciones se emplean las técnicas FAAS (Perkin-Elmer 1100B Flame Atomic Absorción Spectrophotometer) y ETAAS (Unicam 929 AASpectrometer con automuestrador FS90 plus) cuando el analito se encuentra a nivel de traza.

El límite de detección para cada uno de los metales en la metodología utilizada viene recogido en la tabla 4.5.1.2.



A partir de los límites de detección se calcularon los límites de cuantificación referidos a la cantidad de suelo empleada en la extracción ácida (SEM), y recogidos en la tabla 4.5.1.3.

Tabla 4.5.1.2. Límites de detección (ld) para las muestras analizadas mediante FAAS, ETAAS y GH-AFS.

Metal	Límite de detección	Unidades
Cu	1,000	ppb
Cd	0,20	ppb
Pb	10,00	ppb
Zn	0,05	ppm

Tabla 4.5.1.3. Límites de cuantificación (lc) para las muestras de digestiones ácidas analizadas mediante FAAS, ETAAS y GH-AFS.

Metal	Límite de cuantificación	Unidades
Cu	1,000	ppb
Cd	20	ppb
Pb	1,000	ppb
Zn	5	ppm



Instrumentación utilizada para la determinación de As.

Para la determinación de arsénico se ha utilizado la fluorescencia atómica con generación de hidruros (GH-AFS).

Las medidas se han realizado con un equipo no dispersivo PSA Millenium Excalibur (PS Analytical, Orping, Reino Unido) que se muestra en la figura 4.5.1.4.

En la tabla 4.5.1.4 quedan recogidas las condiciones experimentales y los parámetros instrumentales para la determinación de As.

Tabla 4.5.1.4. Condiciones experimentales y parámetros instrumentales para la determinación de As mediante GH-AFS.

Parámetro y/o condición	Valor
Longitud de onda	197,3 nm
Intensidad de corriente (primaria)	27,5 mA
Intensidad de corriente (Boost)	35 mA
Volumen de inyección	2 ml
Tiempo de espera	15 s
Tiempo de medida	30 s
Tiempo de memoria	30 s
Modo de medida	Altura de pico
Flujo Ar	300 ml/min
Calibración	50-300 µgr/l

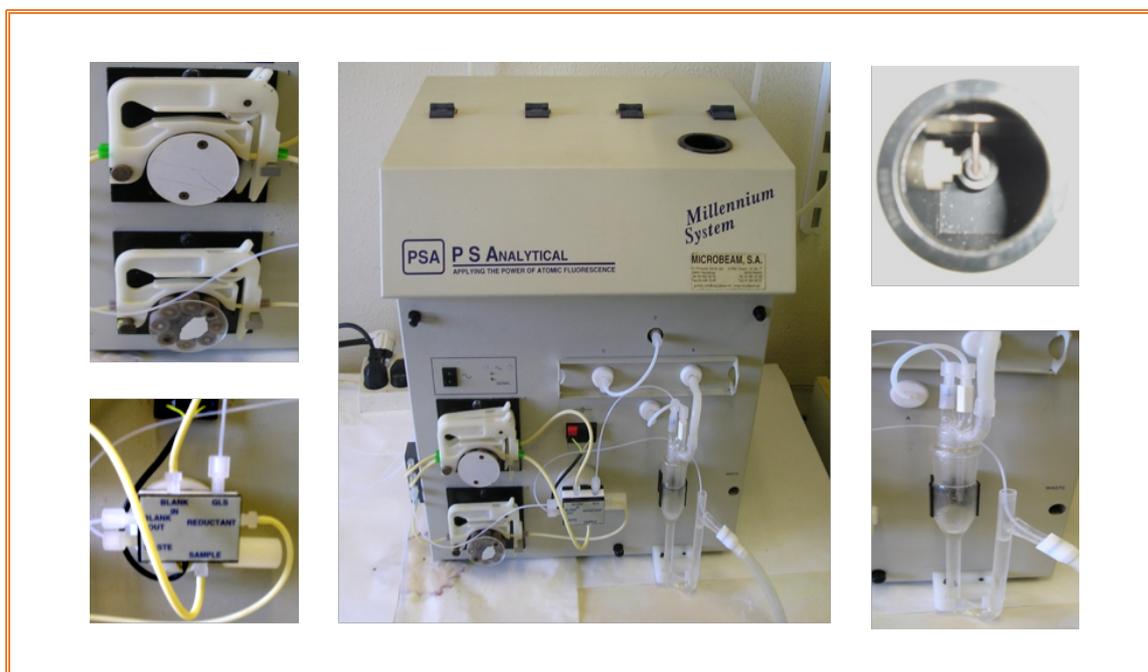


Figura 4.5.1.4. PSA Millenium Excalibur, montaje instrumental comercial.

Determinación de Arsénico.

La determinación de As, especialmente en los estudios de contaminación, ha recibido una atención creciente. Hoy día está claramente establecido que la toxicidad y el comportamiento del As dependen de su forma química y que el As inorgánico es más tóxico que el As orgánico. Por tanto, es necesario desarrollar métodos sensibles para la determinación de As inorgánico en diferentes matrices (Barra et al., 2000).

Para la determinación de As Total y poder incluir todas las especies de As presentes en las muestras, se utilizaron los siguientes reactivos:

- ✚ 0,7% m/v Borohidruro Sódico (NaBH_4) – 0,4% m/v hidróxido sódico (NaOH).



- ✚ Blanco, para 1.000 ml de disolución: 420 ml HCl concentrado + 20 ml reductor. Diluido en agua.
- ✚ Reductor: 50% m/v Ioduro potásico (KI) - 10% m/v ácido ascórbico (C₆H₈O₆). Este reactivo se utiliza para reducir el As (V) a As (III).

Con la adición de una mezcla de HCl, KI y ácido ascórbico idealmente a pH <1 (para estar seguros de la protonación total y de la eficacia de la generación de hidruros) se consigue reducir el As (V) y se mide el As total como As (III).

Instrumentación utilizada para la determinación de Zn, Cd y Pb.

Para la determinación del resto de elementos se trabajó con un espectrómetro de absorción atómica CONTRA AA700 de alta resolución-fuente continua para la tecnología de llama y en tubo de grafito (figura 4.5.1.5).



Figura 4.5.1.5. Espectrómetro de absorción atómica en llama y grafito, CONTRA AA700.



La espectroscopía es la ciencia que estudia la interacción entre la radiación y la materia mediante la absorción o emisión de energía radiante. Se utiliza para determinar la composición cualitativa y cuantitativa de una muestra mediante el uso de patrones o espectros conocidos.

La espectrometría es la técnica de análisis espectral que permite detectar la absorción o emisión de radiación electromagnética de ciertas energías, y relacionar éstas con los niveles de energía implicados en una transición cuántica.

Existen diversas técnicas espectroscópicas, pero las más utilizadas para la determinación de metales pesados en muestras medioambientales son, fundamentalmente, la espectroscopía de absorción atómica de llama (FAAS) y la electrotérmica de horno de grafito (GFAAS).

Fundamento teórico.

Todos los elementos químicos están formados por átomos y éstos, a su vez, por el núcleo y la corteza. El núcleo es la parte central que contiene los protones y los neutrones, mientras que la corteza es la parte externa que contiene los electrones, los cuales giran alrededor del núcleo.

Los electrones se encuentran ordenados en distintos niveles en función de la energía que poseen. Cuanto más alejados se encuentran del núcleo, menor es la energía que los une a éste. A cada uno de estos niveles orbitales se les denomina niveles cuánticos. Esta situación de equilibrio es lo que se conoce como “estado fundamental del átomo”, y se corresponde con el estado de menor contenido energético.

Cuando a un átomo se le suministra la energía suficiente como para que los electrones de la capa exterior salten a un nivel cuántico de mayor energía, se produce una absorción de ésta que le permite permanecer en un estado conocido como “estado excitado del átomo”.



Sin embargo, los átomos tienden a su estado natural o de equilibrio, por lo tanto, cuando cesa el suministro de energía, los electrones excitados que se han desplazado a niveles cuánticos superiores vuelven a sus niveles cuánticos iniciales, para lo cual emiten una cantidad de energía igual a la absorbida inicialmente (figura 4.5.1.6).

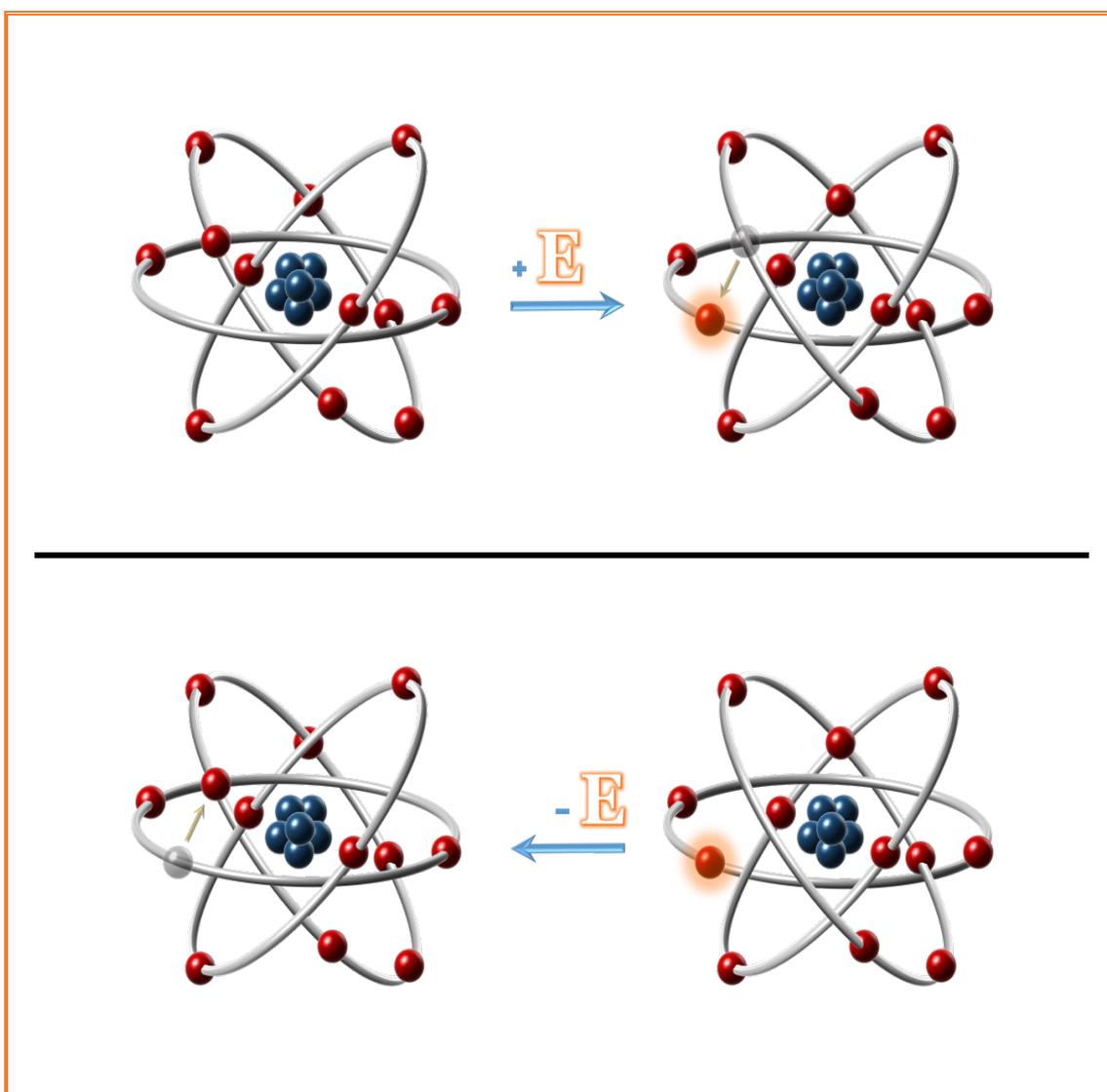


Figura 4.5.1.6. Infografía de un átomo en estado de excitación y desexcitación respectivamente.



En 1901, el físico alemán Max Planck estableció la relación entre la cantidad de energía y la frecuencia asociada a un cuanto o partícula elemental. De la ecuación de Planck se deduce que un átomo podrá absorber solamente radiación de una longitud de onda específica.

En esto es en lo que se basa esta técnica espectroscópica, en medir la absorción de radiación que se experimenta al hacer pasar ésta a través de una población de átomos libres en estado fundamental. Estos absorberán radiación de forma proporcional a su concentración atómica. La relación entre absorción y concentración se encuentra definida en la Ley de Lambert-Beer.

Como la trayectoria de la radiación permanece constante y el coeficiente de absorción es característico para cada elemento, la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de las especies absorbentes.

Los componentes básicos de todo equipo de absorción atómica (figura 4.5.1.7) son:

- ✚ **Fuente de radiación.** Dispositivo que emite la radiación que excita al átomo. La más común en AAS es la lámpara de cátodo hueco, que consiste en un ánodo de tungsteno y un cátodo cilíndrico, fabricado del metal a analizar y todo ello cerrado herméticamente en un tubo de vidrio relleno de un gas inerte (neón/argón) a una presión de entre 1 y 5 torr.
- ✚ **Atomizador.** Dispositivo donde se generan átomos libres del metal a analizar en el haz de radiación.
- ✚ **Monocromador.** Dispositivo óptico que selecciona y separa las longitudes de onda que componen un rayo de luz en una serie de grupos. Sirve para medir la composición de esa luz según su distribución de longitudes de onda. Esto se conoce como distribución espectral.



- ✚ **Detector/Amplificador.** Dispositivo encargado de captar la señal óptica proveniente del monocromador y transformarlo en una señal electrónica capaz de ser convertida en un valor legible. El más común es el fotomultiplicador, que consiste en un tubo vacío provisto de placas fotosensibles que recibe los fotones, los convierte en impulsos electrónicos y los multiplica hasta obtener la suficiente intensidad eléctrica.
- ✚ **Sistema de presentación.** Dispositivo que interpreta la señal eléctrica y la muestra en forma de resultados legibles.

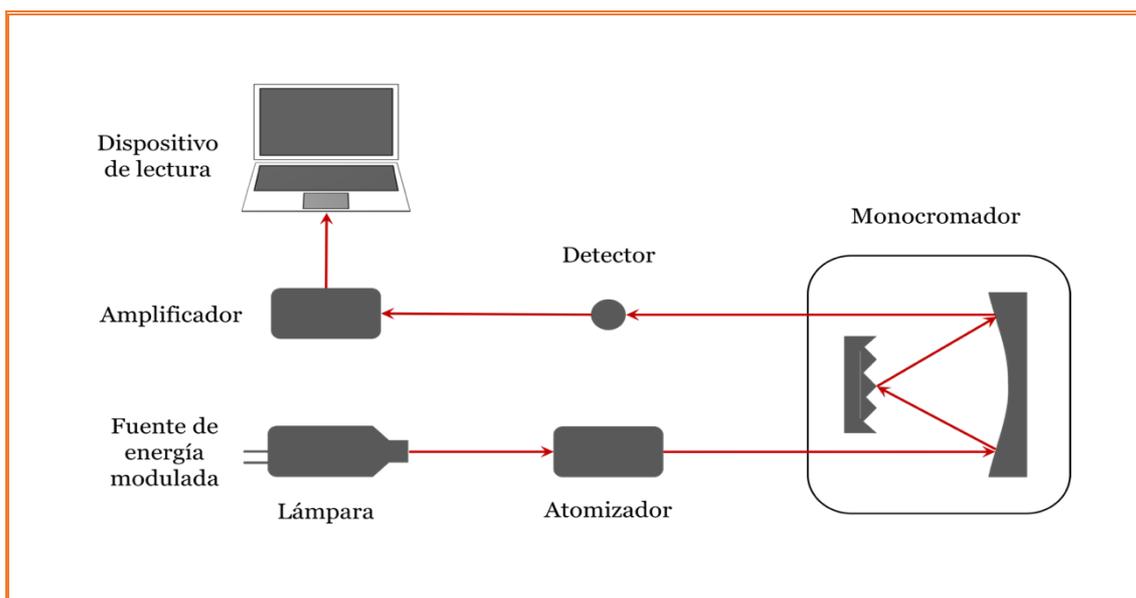


Figura 4.5.1.7. Esquema de funcionamiento de un espectrómetro de absorción atómica.

Dependiendo del sistema de atomización distinguimos entre la espectrometría de absorción atómica de llama (FAAS) y la de horno de grafito (GFAAS) o electrotérmica (ETAAS).

El atomizador de llama (figura 4.5.1.7 letra A) está básicamente constituido por un nebulizador y un quemador.



En este sistema de atomización, la solución de la muestra es aspirada y convertida, en el nebulizador, en un fino aerosol y posteriormente es llevada a la llama o quemador, que genera la energía suficiente para evaporar el solvente y descomponer los compuestos químicos en átomos libres en su estado fundamental.

En el atomizador electrotérmico por horno de grafito (figura 4.5.1.8 letra B), el vapor atómico se genera en un tubo de grafito calentado eléctricamente en cuyo interior se encuentra la muestra, depositada a través de un orificio situado en el centro.

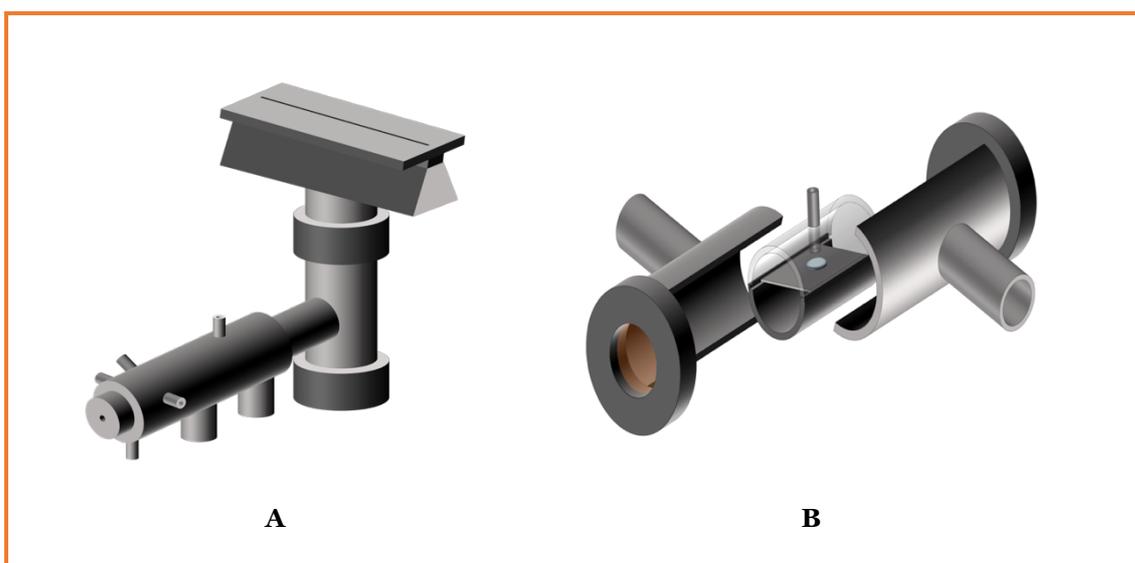


Figura 4.5.1.8. Infografía de los atomizadores a) de llama y b) de grafito.

El tubo de grafito está rodeado de un cuerpo de acero con ciertos sensores eléctricos y que acomoda en su parte central una cavidad donde se aloja el dispositivo, y a través del cual fluye agua para enfriamiento del sistema cuando así se requiera, además de un gas inerte (Argón/Nitrógeno) que sirve como gas de protección del sistema.



El gas inerte fluye exteriormente al tubo de grafito para evitar la oxidación provocada a altas temperaturas e interiormente para desalojar los componentes volátiles que se produzcan.

El calentamiento del horno y del tubo se lleva a cabo por medio de una fuente de poder eléctrica controlada por un microprocesador.

Estos atomizadores son de alta eficiencia en la generación de vapor atómico, permitiendo el empleo de pequeñísimos volúmenes de muestra.

las condiciones experimentales y los parámetros instrumentales cuando medimos en espectrometría de absorción atómica en llama y en horno de grafito respectivamente se definen en la tablas 4.5.1.5, 4.5.1.6 y 4.5.1.7.

Tabla 4.5.1.5. Parámetros instrumentales y etapas del proceso para la GFAAS, en análisis de Cd.

Metal	Etapas	T °C	Rampa °C/seg	M* seg	t seg	Gas Lavado	Adic	λ nm	
Cd	1	Secar	120	5	10	28,0	Max	Stop	228,80
	2	Secar	220	50	20	22,0	Max	Stop	
	3	Pirólisis	600	300	35	36,6	Max	Stop	
	4	G. Cerrado	600	0	5	5,0	Stop	Stop	
	5	Atomizar	1.500	1.400	3	3,6	Stop	Stop	
	6	Calcinar	2.450	500	4	5,9	Stop	Stop	

Notas:

* la letra M hace referencia a mantenimiento.



Tabla 4.5.1.6. Parámetros instrumentales y etapas del proceso para la GFAAS, en análisis de Pb.

Metal	Etapas	T °C	Rampa °C/seg	M* seg	t seg	Gas		λ nm	
						Lavado	Adic		
Pb	1	Secar	120	5	10	28,0	Max	Stop	217,0
	2	Secar	300	50	20	23,6	Max	Stop	
	3	Pirólisis	500	300	30	30,7	Max	Stop	
	4	G. Cerrado	500	0	5	5,0	Stop	Stop	
	5	Atomizar	2.000	1.500	3	4,0	Stop	Stop	
	6	Calcinar	2.450	500	8	4,9	Max	Stop	

Notas:

* la letra M hace referencia a mantenimiento.

Tabla 4.5.1.7. Parámetros instrumentales para la FAAS, en análisis de Zn.

Elemento	Longitud de onda (nm)	C ₂ H ₂ /Aire (l/h)	Altura del quemador (mm)
Zn	213,85	50	6

Calculo del límite de detección y límite de cuantificación.

El Límite de Cuantificación se determinó para cada medida conforme se detalla a continuación:



$$\text{Límite de Detección (ld)} = \frac{\text{Error típico (S}_{xy}) \times 3}{\text{gr de suelo}}$$

$$\text{Límite de Cuantificación (lc)} = \frac{\text{Límite de Detección} \times \text{Volumen disolución extractante}}{\text{gr de suelo}}$$

Fluorescencia de Rayos X

Se determinó el contenido en componentes mayoritarios de las muestras mediante Fluorescencia de Rayos X, en forma de pastillas, empleando un Espectrómetro de Fluorescencia modelo MAGIXPro de Philips (Figura 4.5.1.8), con el programa semicuantitativo IQ+, previamente calibrado con materiales de referencia de matriz similar a las muestras empleadas (NIST SRM 2711 Montana Soil, NIST SRM 2709 San Joaquin Soil, NCS DC 73319, NCS DC 73320, NCS DC 73321, NCS DC 73323, NCS DC 73324, NCS DC 73325, NRC BCSS-1, NRC PACS-1).

Las muestras molidas y homogeneizadas se mezclaron en un mortero de ágata con 2 ml de aglutinante Elvacite 2044 disuelto en acetona. Las pastillas se realizaron adicionando en una cápsula de aluminio un fondo de ácido bórico y la mezcla de la muestra con el aglutinante, y compactando posteriormente en una prensa Herzog aplicando una presión de 200 kN.

Esta técnica ha sido empleada con éxito en la determinación semicuantitativa y cuantitativa de componentes mayoritarios en muestras de suelos (Ure, 1995), sin embargo, es poco sensible para la determinación de componentes minoritarios.



Figura 4.5.1.9. Espectrómetro de Fluorescencia modelo MAGIXPro de Philips.

Determinación de la composición mineralógica de las muestras de suelo por Difracción de Rayos X (DRX).

Se realizó un estudio de la composición mineralógica de las muestras sin tratar (fracción menor de 2 mm).

Para el estudio de la composición mineralógica de las muestras de suelo se utilizó un Difractómetro de RX Philips PW3040 con rendija de ventana 1°, contador proporcional y filtro de níquel (figura 4.5.1.9). Se realizó de forma semicuantitativa trabajando en reflexión Cu- K (alfa), a una velocidad de 2j/min y ventana automática.



Figura 4.5-1.10. Difractómetro de RX Philips PW3040.

Las condiciones instrumentales, definidas en la tabla 4.5.1.8, se han adaptado a los objetivos a alcanzar variando la sensibilidad del registro dependiendo de cada muestra.

Para el estudio de la mineralogía, la fracción molida en molino de bolas, se depositó en un portamuestras de aluminio, de características específicas para el Difractómetro de RX Philips.

La muestra se compactó con un pistón macizo para que quedara homogénea y firme, siendo posteriormente introducida en el portamuestras del que dispone el Difractómetro.

**Figura 4.5.1.8.** Condiciones instrumentales en el barrido por DRX.

Radiación KαCu nm	Tensión kV	Corriente mA	Rango Anngular $^{\circ}2\theta$	Cte. tiempo s
1,54	45,0	40,0	3,02 - 69,98	1

Análisis mineralógico cualitativo.

La interpretación de los diagramas se realizó mediante el software X Powder 2004.04.04 PRO (Martín, D., 2004) vinculado a la base de datos cristalográfica PDF2 (ICCD), comparando los picos del diagrama con los del mineral de interés en la base de datos del programa.

Ocasionalmente, también se han usado los datos recogidos en las fichas informatizadas del J.C.P.D.S (Joint Committee on Powder Diffraction Standard, 1980).



4.5.2 | Determinaciones mecánicas

Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.

La normativa vigente especifica cual es el procedimiento de rotura que debe aplicarse a cada una de ellas.

Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



Probetas de hormigón.

Fueron sometidas a pruebas de resistencia a compresión conforme a normativa (Norma UNE EN 12390-3:2002), utilizando para ello una prensa dinámica marca SERVOSIS modelo 150T (figura 4.5.2.2), calibrada.

Previamente a la rotura, las probetas fueron refrentadas con mortero de azufre según normativa (Norma UNE 83303:1984) para conseguir el paralelismo entre las bases.



Figura 4.5.2.2. Prensa dinámica marca SERVOSIS modelo 150T.



Antes de ponerla en la máquina de ensayos se seca el exceso de humedad de la superficie de la probeta, así como los platos de carga de la máquina, debiendo eliminarse cualquier resto de gravilla u otro material extraño de las superficies de la probeta que han de estar en contacto con los platos.

Las probetas deben centrarse respecto al plato inferior con una aproximación de $\pm 1\%$ de la dimensión normalizada del diámetro de la probeta cilíndrica.

Se selecciona una velocidad de carga constante dentro del rango de 0,2 MPa/s ($\text{N}/\text{mm}^2 \cdot \text{s}$) a 1,0 MPa/s ($\text{N}/\text{mm}^2 \cdot \text{s}$). La velocidad de carga aplicada fue de $980 \text{ Kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$, lo que está dentro del rango indicado.

Se aplica la carga a la probeta sin choques y se incrementa continuamente, a la velocidad seleccionada $\pm 10\%$, hasta que no se pueda soportar más carga. La prensa se configuró para detenerse a primera rotura.

Capítulo 05

Resultados



Apartado 5.1

Caracterización de los materiales



5.1.1 | Caracterización del material contaminado de la Bahía de Portman

La Bahía de Portman se encuentra en la actualidad totalmente enterrada por sedimentos procedentes del vertido del lavadero Roberto, que comenzó su funcionamiento en los años cincuenta. El mineral llegaba previamente molido a éste lavadero donde sufría una molienda secundaria y se sometía a un proceso de flotación diferencial para la separación del mineral.

Los productos de desecho eran transportados mediante una tubería hasta que se vertían directamente al Mar Mediterráneo. Aunque los puntos de vertido se trasladaron varias veces, debido a las corrientes predominantes en la zona la Bahía fue progresivamente colmatándose de residuos de mineral ya que los vertidos no cesaron hasta 1990. El vertido estaba compuesto por el propio estéril, con niveles elevados en metales pesados, y por otras sustancias utilizadas en el proceso de separación del mineral como cianuro sódico, ácido sulfúrico, xantatos, sulfato de cobre, etc. (figura 5.1.1.1).

Aunque tras el cese de los vertidos se alcanzó un cierto estado de equilibrio, los sedimentos están sometidos a la dinámica marina, especialmente los más próximos a la línea de mar, y a los efectos de las lluvias, escorrentías y otros vertidos. Debido al aumento de actividad del Lavadero, el volumen de estériles saturaba la capacidad de recepción en zona acuática, produciéndose el anegamiento de la Bahía, por lo que se depositaba el estéril directamente sobre la superficie ya libre de mar. También cuando se tenían averías en el sistema de conducción, los vertidos eran directos sobre la playa. Además, a la altura del Lavadero Roberto, se dragaba con objeto de obtener agua del mar que se bombeaba al Roberto, utilizándola en el proceso de flotación. En los últimos tiempos, se vertía directamente, enfrente del Roberto, con una tubería que iba por encima de la Bahía.

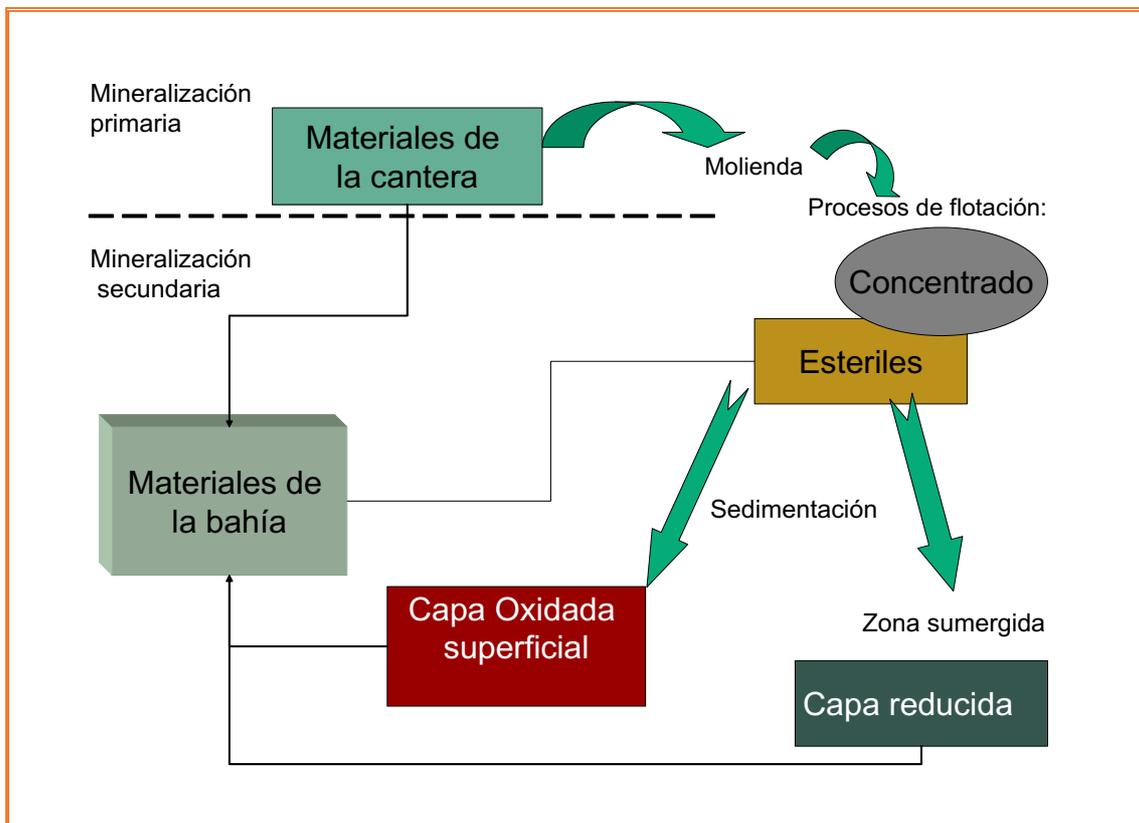


Figura 5.1.1.1. Esquema de los procesos que han dado origen a los sedimentos de la Bahía

Esto ha conducido a una heterogeneidad muy alta en los sedimentos. Los óxidos de hierro dan coloraciones amarillentas y pardas, y provocan encostramientos, algunas de gran dureza, alcanzando espesores de hasta 10-15 cm. Estas costras coinciden con los niveles freáticos, marcando la zona de oxidación o aeróbica.

De este punto hacia abajo se encuentra el nivel de agua que coincide con el nivel o sobre el mar, y las condiciones dejan de ser óxicas para convertirse en reductoras, pasando el color a negro o gris (según la textura sea fina o gruesa respectivamente).



A veces, la alternancia de capas, arenosas y arcillosas, condiciona diferentes condiciones de permeabilidad y pueden aparecer diferentes zonas de aireación y, consecuentemente encostramientos más superficiales como consecuencia de la formación de charcos de diferentes extensiones.

A simple vista se distinguen dos tipos de sedimentos con características muy distintas y que presentan una distribución bastante irregular en la Bahía, motivada por la evolución sucesiva de aterramiento, unos sedimentos con textura arenosa, de color oscuro (desde ahora S01 o sedimento 01) que están en la zona de playa actual pero también en zonas mas internas coincidiendo con líneas metaestables del mar en el pasado, o bien en zonas que el viento ha transportado, y otros, de color amarillo – ocre (desde ahora S02 o sedimento 02), de textura muy fina, que ocupan gran parte de la superficie interna de la Bahía.

Por ello, se planteó un muestreo sistemático, tal como se describe en el apartado correspondiente al material de estudio, y se eligieron unos puntos para realizar unas calicatas de un metro de profundidad para estudiar de un manera global las características de estos materiales en superficie..

En la figura 5.1.1.2 se muestran los sedimentos utilizados en este estudio en su estado natural en la Bahía de Portman.

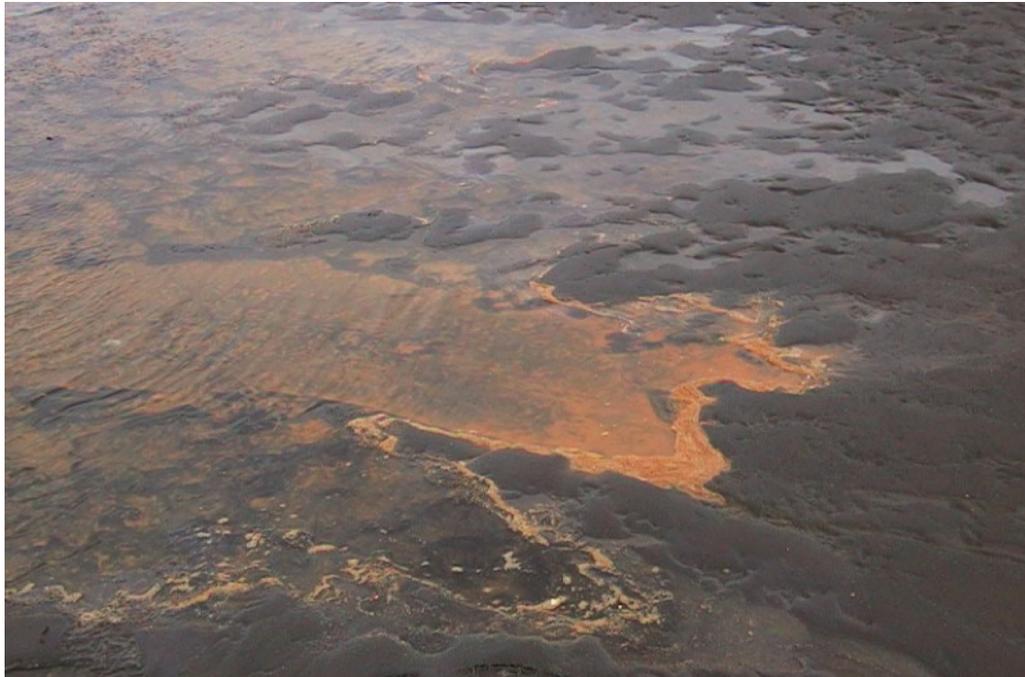


Figura 5.1.1.2. Sedimentos 01 y 02 de la Bahía de Portman en estado natural.



Caracterización físico - química y mineralógica de materiales de la Bahía y Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.

Muestras superficiales

Las tablas 5.1.1.1 y 5.1.1.2 recogen los resultados de las características más significativas de las muestras recogidas en superficie de la Bahía (<1 m).

Las muestras superficiales que presentan un pH ligeramente básico, corresponden a sedimentos con influencia de las escorrentías de las ramblas próximas cargadas de carbonatos. Las que presentan un pH de ligeramente ácido a ácido son sedimentos con sulfuros que sufren procesos de oxidación supergénica.

Los valores de conductividad muestran la influencia de las sales solubles presentes y son más elevados cuando existe una mayor concentración de cloruros frente a los sulfatos que son los aniones más abundantes en general.

Los valores de Eh son en todos los casos positivos ya que se trata de muestras superficiales en condiciones oxidantes.

Las muestras presentan una granulometría muy variable, con contenidos en finos que oscilan del 90% en algunos puntos al 1% en otros, en función del origen de la muestra, que corresponde a un vertido directo del lavadero o material lavado aportado por el mar.

Los contenidos en metales pesados son muy elevados, siendo el más abundante el cinc, seguido de plomo y arsénico, en menor proporción se encuentran el cobre y cadmio (tabla 5.1.1.3).



Tabla 5.1.1.1. Valores de pH, conductividad eléctrica del extracto de saturación (C.E.) y Eh en muestras superficiales.

	C.E. mS/cm	pH ---	Eh mV
Máximo	6,3	8,6	425,0
Media	4,4	6,2	311,6
Mínimo	2,8	3,8	167,0
Desviación Estandard	1,3	1,6	102,6

Tabla 5.1.1.2. Granulometrías de muestras superficiales, expresado en micras

	2000- 1000	1000- 500	500- 250	250- 125	125- 63	63- 50	50- 20	20- 2	<2
Máximo	6	9	72	61	14	15	6	54	43
Media	2	6	36	34	10	9	4	16	2
Mínimo	1	5	11	10	14	2	2	3	1
Desviación Estandard	3.8	2.7	26.1	28	0.5	3.5	2.8	36	17.1



Tabla 5.1.1.3. Valores estadísticos de metales pesados (ppm) de muestras superficiales (< 1 m de profundidad) de materiales de la Bahía bajo distintos tratamientos.

Metal		Total	Elutriados
---		mg/Kg	mg/Kg
Cobre	Media	74	1,18
	Mediana	61	0,30
	Desviación estándar	57	1,96
	Mínimo	15	0,0
	Máximo	308	7,5
Plomo	Media	6105	2,06
	Mediana	5218	0,00
	Desviación estándar	4401	4,73
	Mínimo	822	0,0
	Máximo	19587	14,6
Cadmio	Media	5,9	0,18
	Mediana	4,5	0,10
	Desviación estándar	6,4	0,20
	Mínimo	0,2	0,0
	Máximo	21,8	0,8
Arsénico	Media	5,9	0,18
	Mediana	4,5	0,10
	Desviación estándar	6,4	0,20
	Mínimo	0,2	0,0
	Máximo	21,8	0,8
Cinc	Media	7156	56,59
	Mediana	2042	33,38
	Desviación estándar	8469	61,65
	Mínimo	207	0,1
	Máximo	26873	235

**Muestras Perfiles suelos < 1 m.**

Los datos que se muestran en las tablas siguientes nos dan los valores correspondientes a las muestras obtenidas en 12 calicatas de 1 metro de profundidad situados en tres filas paralelas al mar. La tabla 5.1.1.4 muestra los valores medios de los pH y C.E. de los sedimentos observándose las elevadas conductividades (influencia marina) y pH próximos a la neutralidad, valores mas elevados que en las muestras superficiales de la Bahía.

Tabla 5.1.1.4. Valores de pH y conductividad eléctrica en muestras < 1 m.

	Máximo	Media	Mínimo	Dsv
C.E. (mS/cm)	150	40	28	120
pH	7,0	7,0	6,8	0,2

Tabla 5.1.1.5. Granulometrías en muestras < 1 m, expresado en micras

	2000-1000	1000-500	500-250	250-125	125-63	63-50	50-20	20-2	<2
Máx	12.2	37.1	41.6	24.7	5.84	0.58	2.01	4.25	0.58
Med	6.14	27.3	38.42	18.66	4.23	0.43	1.58	3.02	1.19
Mín	3.79	18.7	31.8	17.3	2.79	0.29	1.01	2.14	0.00
DvSt	3.35	6.94	4.20	4.57	1.11	0.12	0.42	0.89	0.23

La composición granulométrica (tabla 5.1.1.5) muestra un mayor enriquecimiento en la fracción gruesa frente al porcentaje de finos (<63 micras) que es menor del 6% en general, como corresponde a muestras que han sufrido una granoselección marina.



Los metales presentan unas concentraciones inferiores a las de los sedimentos de superficie y su distribución es más homogénea.

Tabla 5.1.1.6. Valores estadísticos de metales pesados (ppm) de materiales de la Bahía (muestras < 1 m).

Metal		Total	Soluble en
---		mg/Kg	agua
			µg/l
Cobre	Media	59	
	Desviación estándar	0.17	
	Mínimo	48	<l.d.
	Máximo	69	<l.d.
Plomo	Media	1206	
	Desviación estándar	0.56	
	Mínimo	600	<l.d.
	Máximo	2500	<l.d.
Cadmio	Media	23	0.09
	Desviación estándar	0.44	0.11
	Mínimo	15	<l.d.
	Máximo	42	0.36
Arsénico	Media	280	
	Desviación estándar	0.37	
	Mínimo	308	<l.d.
	Máximo	470	<l.d.
Cinc	Media	5360	0.13
	Desviación estándar	0.28	0.07
	Mínimo	3460	<l.d.
	Máximo	7900	0.58



La composición mineralógica de las fases presentes en los sedimentos se representa en la tabla 5.1.1.7 . Presentan una mineralogía propia de los procesos de alteración supergénica que tienen lugar en este emplazamiento así como la presencia de minerales de origen primario que no han sido afectados por los procesos de alteración.

Tabla 5.1.1.7. Composición mineralógica de las fases presentes en los sedimentos en %.

	Máximo	Mínimo	Media	Desviación Estandard
			mg/Kg	µg/l
Cuarzo	23	1	8	5.986
Pirita	14	1	6	3.583
Magnetita	10	1	3	2.060
Siderita	42	2	17	12.159
Akaganeite	30	7	14	5.609
Goethita	17	3	8	5.262
Yeso	41	1	13	13.129
Natrojarosita	92	4	29	25.288
Clorita	27	3	11	5.398
Greenalita	23	1	7	6.758
Moscovita	24	2	12	6.149
Hematites	9	1	4	2.219
amorfos	9	1	4	2.475

La capa superficial de los diferentes perfiles está constituida principalmente por arena fina-media de color negro, variando la granulometría en profundidad.

La textura fina corresponde a estériles sin lavar y la textura gruesa a estéril lavado. La alternancia en la textura da lugar a diferentes condiciones de permeabilidad y aireación, lo que puede explicar algunos encostramientos encontrados en los perfiles.



Los valores de pH de esta capa superficial son en general ácidos, aunque varían de forma sustancial a lo largo de los perfiles. Los contenidos totales de metales también sufren variaciones considerables a lo largo del perfil.

La capa superficial de color negro es arena fina-media y corresponde a residuo grueso de estériles lavados en el mar. El sedimento se ha depositado por efecto de la circulación de corrientes de la Bahía y, en superficie, por el viento.

La granulometría define el origen del sedimento; la textura fina corresponde a estériles sin lavar y la textura gruesa a estéril lavado por el mar.

El estéril sin lavar, de textura fina y con un contenido más elevado en sulfuros, sufre el proceso de alteración supergénica, con la oxidación de piritita, liberación de H_2SO_4 y formación de hidróxidos de hierro y jarositas.

Todo ello puede afectar al estado o formas de estos metales en los sedimentos y, por tanto, a su movilidad y biodisponibilidad.

Los estériles que han colmatado la Bahía van a estar compuestos básicamente por: arcilla, cuarzo (SiO_2), siderita ($FeCO_3$), magnetita (Fe_3O_4), piritita (FeS_2) y restos de esfalerita o blenda (ZnS), y galena (PbS), junto a otros minerales que se han formado en el proceso de alteración supergénica como jarosita, oxihidróxidos de hierro, yeso, etc...



5.1.2 | Procesos de meteorización que tienen lugar en los materiales de la Bahía de Portman

El esquema de la figura 5.1.2.1 corresponde a una aproximación de la evolución espacio-temporal sucedida en la Bahía, indicando las diferencias más significativas del emplazamiento y justifica la elección de los materiales utilizados en este estudio.

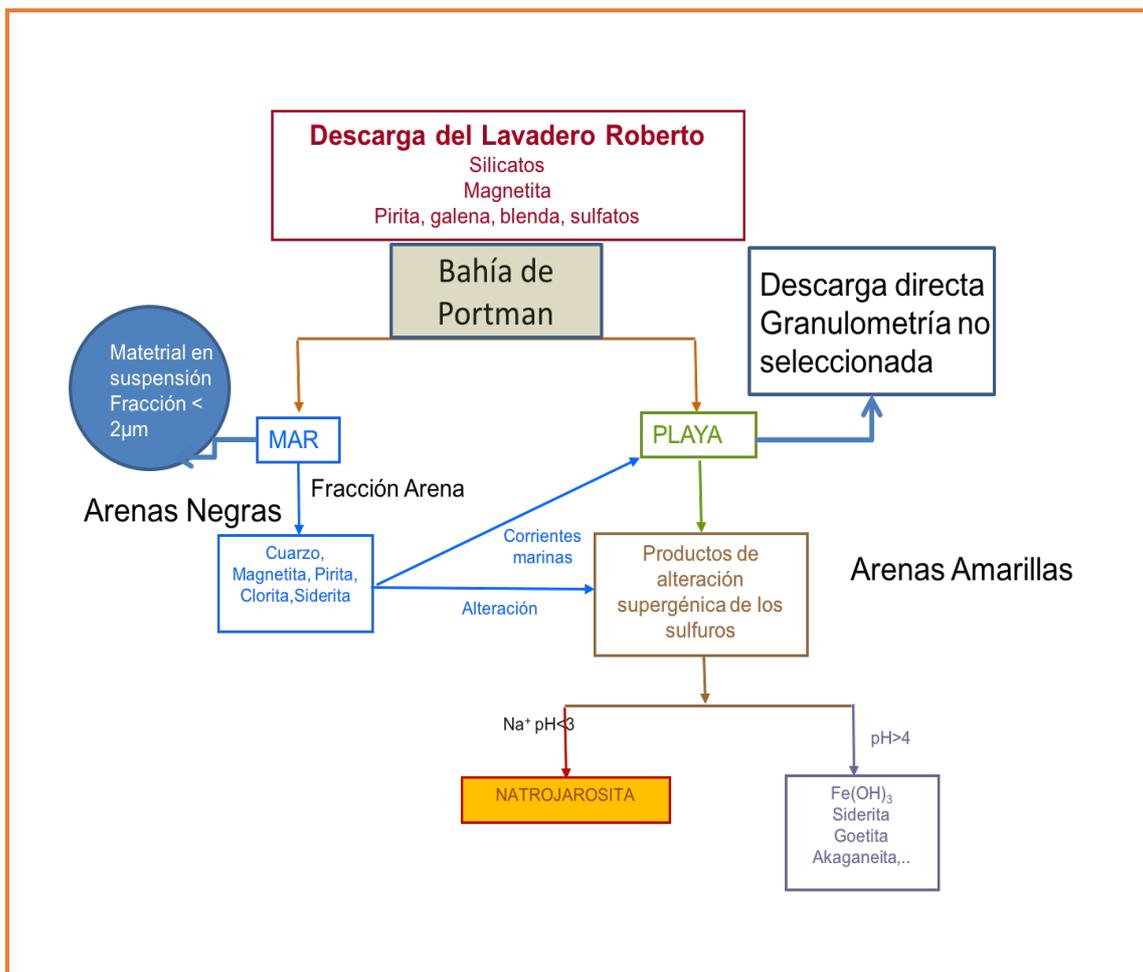


Figura 5.1.2.1. Evolución espacio temporal de los materiales de la Bahía.



En general los lixiviados afectados por estos procesos se caracterizan por su extrema acidez (pH inferior a 4), elevadas concentraciones de sulfatos, que se traducen en una acusada conductividad eléctrica y altos contenidos de elementos potencialmente tóxicos, tales como As, Cd, Cu, Hg, Pb, Sb, y Zn, entre otros metales pesados, calcófilos que se encuentran como trazas en los sulfuros primarios.

Los materiales de la Bahía contienen sulfuros lixiviables (acid rock drainage) por lo que se puede producir un fenómeno natural que acontece en ambientes supergénicos en el que los sulfuros presentes puedan verse alterados por las condiciones del medio. El agua de lluvia con O_2 y CO_2 , ataca a los sulfuros y destruye sus estructuras, reaccionando con los elementos que los componen. En la pirita el ión Fe^{2+} es oxidado a Fe^{3+} mientras que el ión S^{2-} pasa a SO_4^{2-} , pudiendo, ambos, ser transportados y/o precipitados formando nuevos minerales. Cada elemento, al ser liberado por la alteración, presenta un comportamiento distinto en función de sus características geoquímicas y condiciones de pH y Eh (Bigham y col., 1992).

La alteración de los sulfuros en condiciones supergénicas es un proceso biogeoquímico complejo, que implica a numerosas reacciones hidrolíticas y de oxidación-reducción interconectadas. La generación de aguas ácidas está relacionado no sólo con la naturaleza de los productos de oxidación, sino también con la velocidad a la que se producen, es decir con la tasa de oxidación.

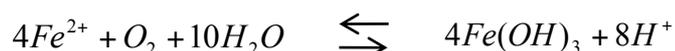
El proceso de oxidación de la pirita, figura 5.1.2.2, (Singer y Stumm, 1970; Kleinmann et al., 1981; Nordstrom, 1982; Salomons, 1995) consta de las siguientes etapas secuenciadas:

Etapas I. La pirita se oxida en condiciones aerobias de acuerdo con la siguiente reacción:





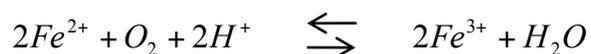
En esta etapa inicial, si el medio dispone de suficiente alcalinidad como para neutralizar la acidez, el agua tendrá un pH neutro o ligeramente ácido (pH >4,5), y precipita el hierro en forma de hidróxido férrico, según la reacción:



En este caso, la oxidación de la pirita tiene un carácter fundamentalmente abiótico y la tasa de oxidación química es relativamente baja en relación con las etapas posteriores, ya que el Fe férrico no contribuye al proceso de oxidación. En consecuencia el agua de drenaje se caracteriza por bajos contenidos de hierro y elevadas concentraciones de sulfatos, a medida que progresa la generación de ácido y se agotan los minerales neutralizantes, el pH disminuye y el proceso se encamina hacia su segunda etapa.

Etapa II. Cuando el agua de drenaje o de poro presenta una acidez relativamente alta (los valores de pH están comprendidos entre 2,5 y 4,5), el proceso de oxidación es mucho más rápido debido a la acción catalizadora de las bacterias acidófilas, principalmente *Thiobacillus ferrooxidans* y *Leptospirillum ferrooxidans* (Schrenk et al., 1998). El agua contiene elevadas concentraciones de sulfatos y metales pesados disueltos, y la relación Fe^{3+}/Fe^{2+} es todavía baja.

Etapa III. En condiciones de extrema acidez (pH <2,5), la oxidación biológica prevalece sobre la química, dando lugar a la transformación del hierro ferroso en hierro férrico mediante la siguiente reacción de oxidación:



A su vez, el hierro férrico sustituye al oxígeno como agente oxidante e interacciona con la pirita, acelerando significativamente su disolución según la reacción:



La duración de cada etapa puede fluctuar entre varios días y cientos de años, depende del medio físico y microbiológico de los sedimentos.

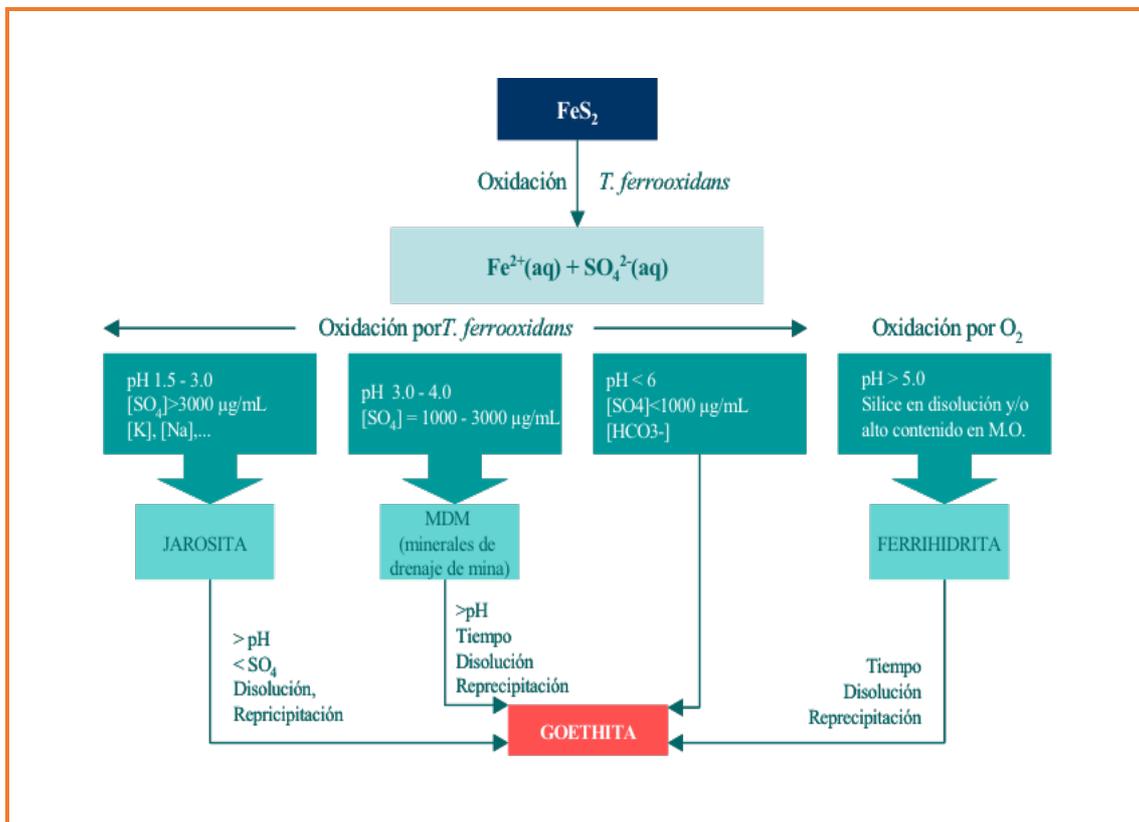


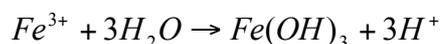
Figura 5.1.2.2. Modelo Biogeoquímico para la precipitación de algunos minerales. Modificado de Bigham y col., 1992.

En la oxidación de pirita bajo condiciones de pH inferior a 3 y altas concentraciones de sulfato disuelto, está favorecida la precipitación de jarosita y otros sulfatos en función de los iones presentes en la disolución.



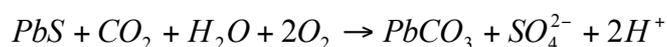
Cuando la concentración de iones sulfato es menor y el pH ligeramente superior se forman una serie de minerales con grado de cristalinidad muy bajo y de color amarillento (Bigham y col., 1992), que reciben el nombre de MDM (mine drainage minerals). En ambos casos al aumentar el pH se ve favorecida la precipitación de goethita. Cuando el pH alcanza valores superiores a 5 la oxidación de Fe^{2+} se produce en condiciones abióticas formándose ferrihidrita que en presencia de iones sulfato se transformará en goethita.

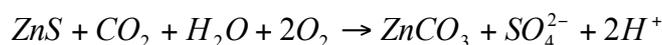
Los iones H^+ suponen un aumento en la acidificación del medio. Los iones SO_4^{2-} y Fe^{3+} formados actúan favoreciendo la oxidación de nuevos sulfuros y aumentando la acidez del medio (Allan, 1995). En el medio se van a encontrar además de pirita con esfalerita y galena:



El hidróxido es el precursor de una serie de minerales típicos del ambiente oxidativo de menas sulfuradas que otorgan a los sedimentos un color amarillento rojizo típico (Bigham y col., 1992), siendo el mineral más común de este grupo la goethita, $FeO(OH)$. En climas áridos estas reacciones pueden quedar interrumpidas dando lugar a una serie de sulfatos férricos, como la copiapita o la jarosita (Higueras y Oyarzum, 2002).

El CO_2 actúa en el proceso de oxidación produciendo la carbonatación del metal y suministrando iones sulfato que catalizarán futuras reacciones de oxidación, además de aumentar la acidez del medio.





También en el proceso se forman sulfatos solubles que pueden precipitar a partir de las aguas ácidas sulfatadas al superar sus correspondientes productos de solubilidad y alcanzar el grado de sobresaturación.

Entre estos minerales secundarios predominan sobre todo sulfatos de hierro, con diferentes estados de oxidación e hidratación. El sulfato de hierro más común es la melanterita ($\text{Fe}^{2+} \text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Los ciclos de precipitación y disolución de estos minerales secundarios afectan a la composición de las aguas de drenaje ácido y sobre todo a las concentraciones totales de metales pesados y sulfatos disueltos. Estos precipitados solubles almacenan temporalmente metales pesados y acidez que se liberan durante las épocas de lluvia.

En este caso donde existe movilidad natural (metales solubles en agua), el cinc es el metal más móvil junto con el cadmio. La influencia de sales solubles como los cloruros, influyen en la movilidad del plomo y cadmio, fundamentalmente por la formación de complejos. El arsénico es muy poco soluble en agua.

Las condiciones redox y de pH van a influir en la movilidad de los metales pesados presentes en los estériles:

- ✚ La mayoría de metales a pH ácido, aumentan su disponibilidad (excepto As, Mo, Se y Cr). A pH moderadamente alto se forman hidróxidos insolubles y a pH alcalino muy alto se produce redisolución del precipitado por formación de hidroxicomplejos.
- ✚ El potencial de oxidación-reducción es responsable de que el metal se encuentre en estado oxidado o reducido. Esto a su vez influye en la forma en que aparece el metal en su mayor o menor disponibilidad.



En los sedimentos de la Bahía, las etapas finales del proceso de alteración supergénica conducen a un gran número de sulfatos con diferente grado de hidratación. En algunos casos no permanece fijo sino que cambia con las condiciones ambientales de humedad y temperatura.

Como la hidratación genera un aumento de volumen con el paso de las fases anhidras a hidratadas, se crean tensiones internas suficientes para provocar la desagregación física del material, favoreciendo otros procesos de alteración.

Igualmente pueden suceder procesos de hidrólisis con pérdida de elementos alcalinotérreos (Ca y Mg) y Si y formación de alunita y jarosita.

Uno de los procedimientos para la estimación de la capacidad de los sedimentos para sufrir estos procesos es el cálculo del azufre volátil (AVS) que indica la cantidad de azufre que es capaz de sufrir una oxidación en un ambiente natural en contacto con la atmósfera, y se compara con la cantidad de metales que se liberan en dicho proceso, indicando con esta relación la toxicidad potencial del sedimento. Aunque en esta memoria solo interesa evaluar la agresividad de estos materiales frente a las infraestructuras, este valor también nos ayuda a evaluar la naturaleza de los sulfuros que pueden oxidarse y el comportamiento futuro de estos materiales.

En los gráficos de la figura 5.1.2.3 puede apreciarse, un comportamiento homogéneo de la capacidad de producción de AVS y una elevada cantidad de metales relacionados con este azufre, por lo que el proceso de oxidación está muy favorecido y la liberación de metales al medio, también.

La disolución de los materiales mineralizados origina aguas ácidas cuyos productos de evaporación guardan una estrecha relación con la composición química global de las muestras, análogamente a lo encontrado por Zodrow (1980) en Nueva Escocia y Yushkin (1984) en Pai-Khoi.

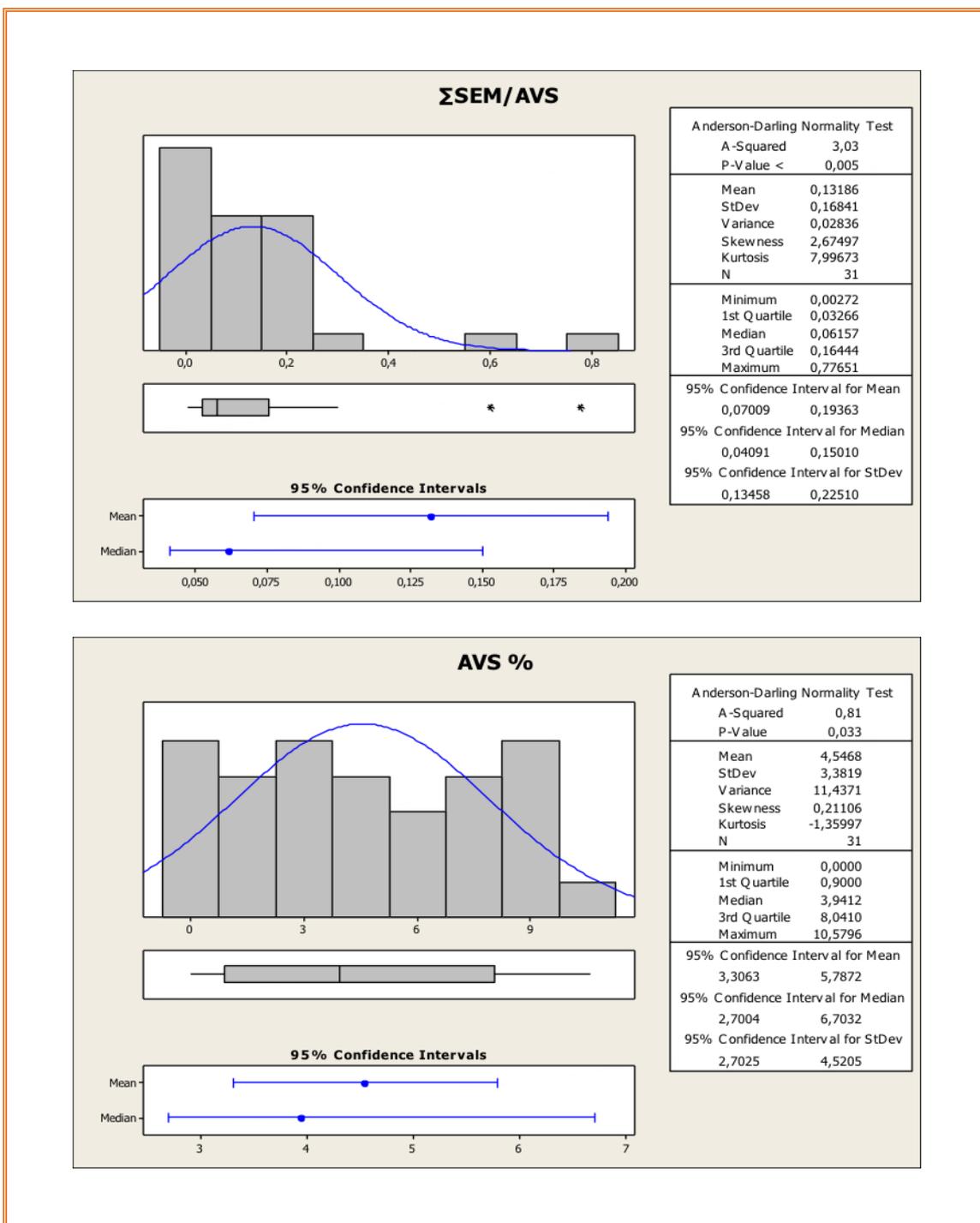


Figura 5.1.2.3. Relación SEM/AVS y contenido en azufre volátil (AVS).



La presencia de sulfatos solubles, así como de cationes alcalinotérreos, junto a los iones metálicos, favorece la formación de sales, que al evaporarse el agua precipitan como sulfatos hidratados, con elevado número de moléculas de agua y un gran aumento de volumen y un alto contenido en metales solubles, y que se pueden observar en la superficie de la Bahía formando unas costras de diferentes colores claros, blanquecinas, verdosas, amarillentas. Esta forma de movilización es la que tiene lugar por lavado ascendente desde horizontes menos superficiales.

En la tabla 5.2.1.1 se muestran algunos ejemplos de diferentes costras y eflorescencias recogidas en la Bahía en época seca.

Tabla 5.1.2.1. Mineralogía Eflorescencias y costras superficiales de 6 muestras.

	1pjbl	1pjnr	1pjbl2	2pjbl	2pjbls	2pjnr
clorita	8			2		
moscovita	8			2		
greenalita	3			3		
yeso	7			2		
copiapita	72	7	3	58	12	6
fibroferrita		1	1		4	4
alunogeno			37			26
halotrichita		13		12	10	
bianchita		41	16	12	40	22
rozenita			28		20	30
fhexhidrita		36	13		12	10
amorfos	2	2	2	4	2	2
clorita	8			2		



5.1.3 | Caracterización de los residuos del material de cantera

Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.

El ciclo de vida de los residuos generados en los procesos industriales constituye hoy un objeto prioritario de investigación. Todo esto, además está apoyado en la Normativa Medioambiental Ley de Residuos 10/98 art. 11.2 ya que todo residuo potencialmente valorizable deberá ser destinado a estos fines evitando su eliminación en todos los casos posibles.

Valorización: todo procedimiento que permita el aprovechamiento de los recursos contenidos en los residuos sin poner en peligro la salud humana y sin utilizar métodos que puedan ocasionar perjuicios al medio ambiente.

Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



Apartado 5.2

Experiencias de Autorizada confidencialidad por la Comisión
General de Doctorado.





5.2.1 | Caracterización de los materiales

Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



5.2.2 | Transferencia de metales pesados al medio acuoso

Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



5.2.3 | Determinaciones mecánicas

Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



5.2.4 | Análisis de posibles usos/valorización y coste/beneficio

Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.



Apartado 5.3

**Estudio del riesgo de los suelos
contaminados con metales pesados para
las infraestructuras de hormigón**



5.3.1 | Identificación de los elementos críticos

causantes del riesgo

En el apartado 5.1 se estudian las propiedades y las posibles reacciones que pueden tener lugar por meteorización de los residuos mineros que existen en la Bahía de Portman. Se trata de dos tipos de materiales contaminados, unos poco reactivos, de color oscuro, casi negro, arenosos, con pH neutro, con magnetita y siderita, y otros de color amarillento, ricos en jarosita, con piritita, pH ácido, muy arcillosos y muy reactivos.

El riesgo que pueden sufrir las infraestructuras de hormigón al estar en contacto con estos sedimentos se debe fundamentalmente a la posibilidad que existe de alteración de estos minerales y a la generación de aguas ácidas en las reacciones de oxidación.

El riesgo ambiental en diferentes condiciones ambientales y en contacto con medio marino, complica mucho la evaluación, que se realiza teniendo en cuenta los factores que influyen como son pH, potencial redox, presencia de óxidos de hierro, calcita, etc... (Peng, J-F, 2009)

pH

El pH es un parámetro clave controlando el comportamiento de los minerales en el ambiente. Normalmente cuando el pH disminuye existe una competencia entre los H^+ y los metales disueltos unidos a diferentes ligandos que se pueden encontrar en la estructura del suelo o el sedimento (ej. OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , S^{2-} y fosfatos), por lo que disminuye la disponibilidad de que el metal se encuentre unido a alguno de estos ligandos y por lo tanto aumentará su movilidad.



Un factor ambiental a tener en cuenta en la zona de estudio y que afecta directamente al pH es la presencia de piritas en los residuos mineros. Las piritas solo son estables en ambientes muy reductores, ya que si no éstas pueden ser oxidadas por:

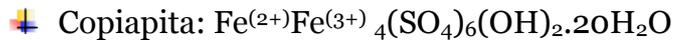
- ✚ Oxígeno ambiental.
- ✚ Oxígeno ambiental y presencia de microorganismos.
- ✚ Oxígeno ambiental y la presencia de hierro.
- ✚ Oxígeno ambiental, hierro y la presencia de microorganismos.

Las reacciones de oxidación que tienen lugar sobre las piritas (Lottermoser, 2007) se describen en las reacciones del capítulo 5.1, pueden ser por oxidación directa o indirecta.

Las temperaturas por encima de 30°C que se dan en la Región de Murcia, favorecen una más rápida oxidación mientras que temperaturas cercanas a los 0°C podrían disminuir la velocidad hasta unos valores casi despreciables. Sin embargo no es suficiente esta velocidad para evitar la oxidación total.

En la meteorización de la piritas aparecen inicialmente y se acumulan minerales secundarios (los llamados "minerales generadores de acidez, MGA"), que efectivamente almacenan acidez temporalmente en la zona no-saturada. Los MGA comprenden varios hidroxisulfatos de hierro y otros metales. Entre los MGA más comunes, se encuentran:

- ✚ Melanterita: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- ✚ Romerita: $\text{Fe}^{(2+)}\text{Fe}^{(3+)}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
- ✚ Coquimbita: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$



Cuando estos minerales MGA precipitan sobre el hormigón en las fases de desecación, si las hay, forman costras blanco-amarillentas en las partes secas y se disuelven solamente en condiciones muy concretas, pero como aumentan mucho de volumen, provocan la desagregación del hormigón.

Potencial redox.

El potencial redox, es el responsable de que el metal se encuentre en su forma oxidada o reducida, y de una mayor movilidad (ej. Zn).

Óxidos de hierro.

Los óxidos de hierro debido a su superficie pueden adsorber otros metales pesados favoreciendo la eliminación por adsorción ([Cornell y Schwertmann, 2003](#)).

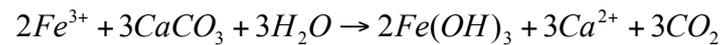
Calcita.

Cuando se utiliza la calcita en la precipitación de metales pesados ([Veiga del baño, 2011](#)), éstos pueden llegar a pasivarse en diferentes condiciones:

- ✚ Cantidades superiores a 2 mg/l de Fe (III) y Al (III) en disolución producen la formación de los correspondientes hidróxidos.
- ✚ La presencia de cantidades de oxígeno disuelto por encima de 1 mg/l produce el efecto adverso de oxidación del Fe (II) existente, provocando de nuevo la pasivación de la calcita.



- ✚ Condiciones oxidantes, y la presencia de Fe (III) y Al(III) ya que puede llegar a pasivar la calcita pudiendo llegar a ser inertes. La reacción de pasivación consistiría en:



Reacción II.3. Mecanismo de pasivación de la barrera caliza.

Estas reacciones de pasivación se encuentran favorecidas cuando la presión de CO₂ es baja y el área superficial de las partículas de la calcita es elevada.

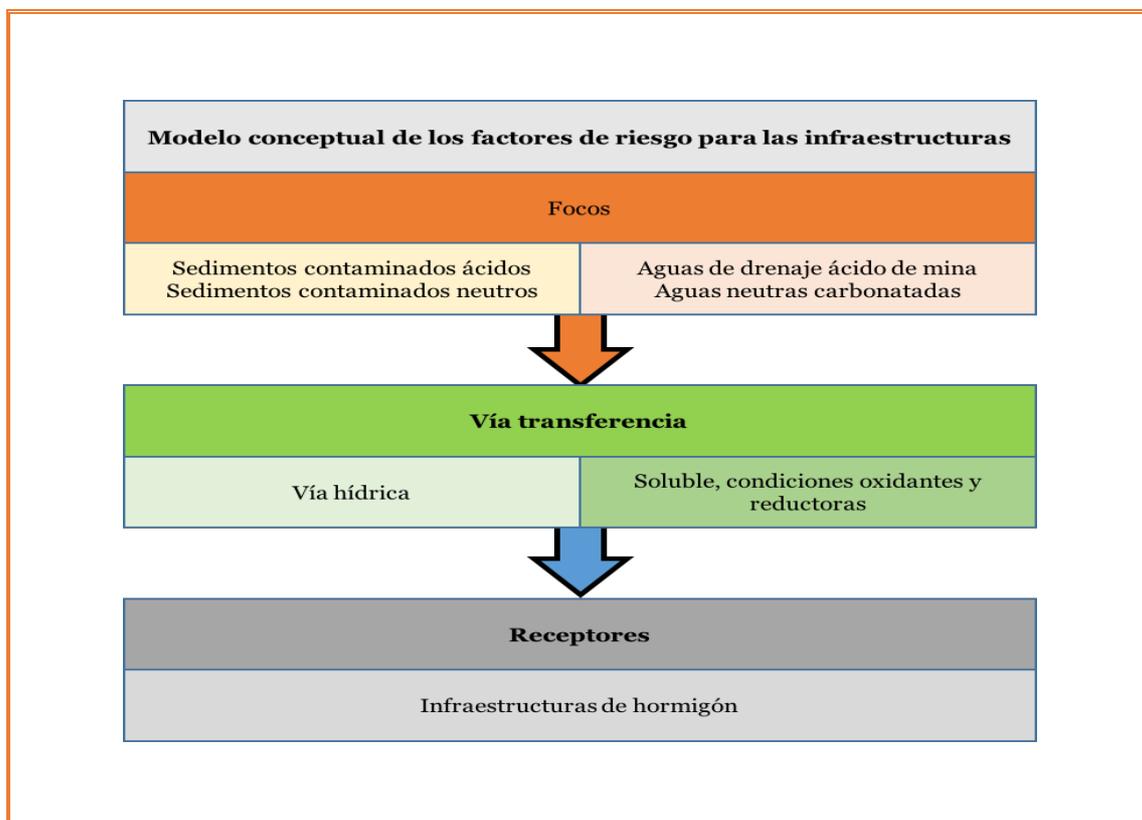


Figura 5.3.1.1. Modelo conceptual de los factores de riesgo para las infraestructuras.



Los escenarios que se contemplan, definidos anteriormente en en la metodología son:

- ✚ E1. Hormigón sumergido al 100% en ambiente marino y condiciones reductoras.
- ✚ E2. Escenario E1 más un período de desecación.
- ✚ E3. Hormigón sumergido al 50% en ambiente marino con oscilación de la capa freática.
- ✚ E4. Escenario E1 más un período de desecación.

Caracterización de los materiales contaminados causantes del riesgo sobre las infraestructuras.

La tabla 5.3.1.1 muestra el contenido de metales pesados totales (Zn, Cd, Pb) en los sedimentos contaminados.

Los valores se obtuvieron mediante espectrometría de absorción atómica de llama. Tanto el sedimento 01 como el 02 presentan muy elevado contenido en cinc, así como de plomo. El cadmio es de valor medio en los dos sedimentos.

Los contenidos de metales pesados (Zn, Cd y Pb) presentes en los elutriados de los materiales contaminados recogidos de la Bahía de Portman, utilizados en la experiencia descritas, se detallan en la tabla 5.3.1.2.

Estos elutriados se prepararon conforme a la norma UNE EN 12457-1 y se determinaron utilizando la espectrofotometría de absorción atómica de llama. El sedimento 01, no contiene elementos solubles, de acuerdo con su composición mineralógica, sin embargo el sedimento 02, mucho más fino y reactivo, contiene altos niveles de cinc soluble y trazas de cadmio y plomo.

**Tabla 5.3.1.1.** Contenido de metales pesados totales en los materiales utilizados en el estudio.

Metal ---	Sedimento 01 ppm	Sedimento 02 ppm
Zn	9.480	11.024
Cd	50	80
Pb	2.340	3.840

Tabla 5.3.1.2. Contenido de metales pesados en los elutriados de los sedimentos.

Metal ---	So1.AD ppm		So1.AM ppm		So2.AD ppm		So2.AM ppm	
Zn	0,1	0,1	0,1	0,1	575	650	590	625
Cd	---	---	---	---	0,7	0,7	0,7	0,6
Pb	---	---	---	---	0,2	0,3	0,3	0,2

Las tabla 5.3.1.3 se muestra la composición mineralógica determinada mediante difracción de rayos X o DRX.

En el sedimento 01 el mineral mayoritario es el cuarzo, seguido de magnetita, jarosita, clorita, goethita y mica, no detectándose pirita. Se trata de un material arenoso, procedente del vertido al mar, que ha sido devuelto a la Bahía granoseleccionado. Es un material muy poco reactivo.



El sedimento 02 presenta como mineral mayoritario jarosita, seguida de cuarzo y magnetita. Contiene pirita, goethita, clorita y mica. Corresponde a un material muy fino, de pH ácido, muy alterado, y muy reactivo, de origen de vertido directo a la Bahía.

Tabla 5.3.1.3. Composición mineralógica del sedimento 01 y del sedimento 02.

	Sedimento 01	Sedimento 02
	%	%
Cuarzo	39	22
Calcita	---	---
Dolomita	---	---
Clorita	15	5
Mica	10	5
Jarosita	20	50
Magnetita	6	3
Pirita	---	6
Goethita	10	9

Variabilidad espacio/temporal de las aguas de contacto.

Los medios reactivos (MR) generados fueron tres: MR 00 (agua de mar), MR 01 (sedimento contaminado 01 + agua de mar) y MR 02 (sedimento contaminado 02 + agua de mar).



Variabilidad espacio temporal del pH.

El pH fue determinado de forma periódica hasta la quinta extracción, correspondiente a los 31 meses de inicio de experiencia, que contempla los escenarios E1 y E3. Posteriormente, en los escenarios E2 y E4 se dejaron secar los sedimentos para estudiar el efecto ocasionado sobre el hormigón al evaporarse las disoluciones.

El valor de pH inicial del agua de mar, usado de referencia, arrojó un valor de 8,16 (ligeramente básico).

Durante las primeras 3 semanas, las mediciones de pH se hicieron cada 2 ó 3 días, pasando después a hacerse semanales y mensuales conforme avanzó el estudio.

En la figura 5.3.1.2 se muestra la representación gráfica de los valores de pH obtenidos para las tres disoluciones estudiadas.

Los valores de pH obtenidos a lo largo de la experiencia en el medio reactivo 00 (blanco) varía entre un máximo de 8,79 y un mínimo de 7,47 y para el medio reactivo 01 entre un máximo de 8,13 y un mínimo de 7,36. Ambas son muy parecidas y comparándolas con el valor inicial del agua de mar podemos afirmar, también, que se comportaron estables en el tiempo.

Sin embargo, en el medio reactivo 02 comienza con un pH muy ácido de 2,34 y conforme pasan los días va aumentando, hasta alcanzar un valor de 5,76 en la última medición, consecuencia del ataque ácido que las probetas de hormigón están sufriendo y que actúa neutralizando la acidez.

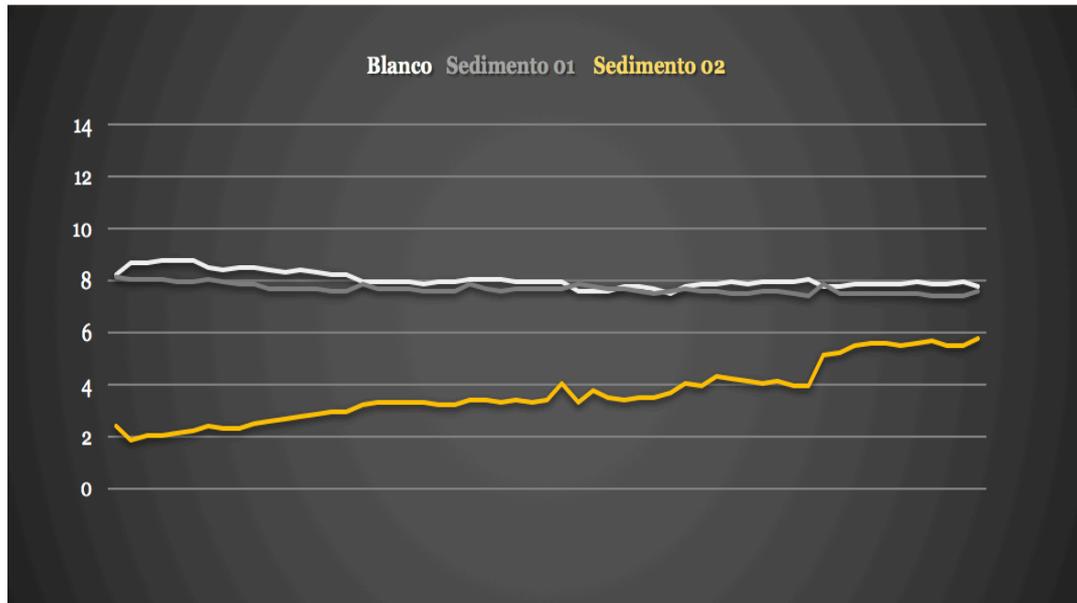


Figura 5.3.1.2. pH de las aguas de las aguas de contacto a lo largo de 31 meses.

Variabilidad espacio temporal de la conductividad.

La conductividad fue determinada al mismo tiempo y de igual manera que el pH.

El valor de conductividad inicial del agua de mar, usada de referencia, arrojó un valor de 62,5 mS/cm.

La figura 5.3.1.3 muestra los datos de pH de cada medición para las tres soluciones.

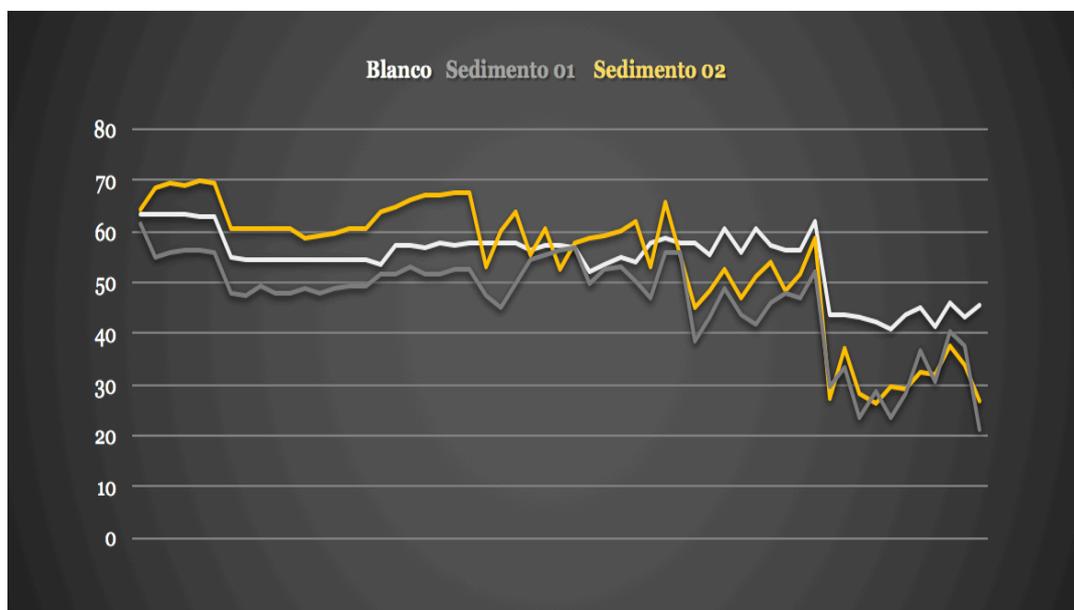


Figura 5.3.1.3. Conductividad de las aguas de contacto a lo largo de 31 meses.

Tanto en el medio reactivo 01 como en el 02 se producen oscilaciones de la conductividad en función de la precipitación de compuestos que tienen lugar cuando va cambiando el pH.

Este fenómeno se aprecia de forma notable coincidiendo con el brusco cambio que tiene lugar a pH 5, en donde precipita el óxido de hierro y otros sulfatos, disminuyendo la conductividad.



5.3.2 | Análisis macroscópico

El objetivo de este análisis es ver el efecto que producen los diferentes medios reactivos sobre la superficie de las probetas, en las condiciones ambientales de los escenarios diseñados.

Para ello se realiza la modelización estática de las condiciones de los sedimentos de la Bahía de Portman poniendo en contacto directo las probetas de hormigón fabricadas, con tres tipos de soluciones distintas que podemos encontrarnos por aquella zona (agua de mar, sedimento contaminado O1 + agua de mar y sedimento contaminado O2 + agua de mar).

Estas soluciones se mantuvieron en todo momento en condiciones de seguridad, controladas dentro de unos recipientes contruidos específicamente para la ocasión, unos contenedores de fibra de vidrio con las características tanto físicas como mecánicas apropiadas para contener las soluciones, alguna de ellas bastante agresiva.

Cabe recordar, que unas de las probetas se sumergieron el 100% en las soluciones mientras que otras tan solo un 50%, aproximadamente. Esto se hizo con el fin de poder estudiar las reacciones, en caso de producirse, en la interfase redox solución marina/oxígeno del aire.

El tiempo que los hormigones permanecieron en estas condiciones fue variable, puesto que se pretendía estudiar la evolución del deterioro de la superficie, en caso de producirse.

En total se estudiaron 42 probetas de hormigón, de las cuales inicialmente, 26 fueron introducidas en los contenedores, distribuidas de la siguiente forma:



- ✚ 6 en el contenedor con agua de mar.
- ✚ 10 en el contenedor con sedimento contaminado 01 + agua de mar.
- ✚ 10 en el contenedor con sedimento contaminado 02 + agua de mar.

El resto, 16 probetas, se utilizó para reponer los huecos dejados al ir extrayendo las sumergidas inicialmente.

En total se llevaron a cabo 9 extracciones correspondientes a los meses 4, 11, 18, 24, 31, 45, 51, 57 y 64, que las probetas estuvieron en contacto con las soluciones. En cada período de extracción se sacaba una probeta del contenedor con agua de mar, dos probetas del contenedor con sedimento contaminado 01 + agua de mar (una inmersa al 100% y otra al 50%) y dos probetas del contenedor con sedimento contaminado 02 + agua de mar (una inmersa al 100% y otra al 50%) y a continuación se procedía a rellenar el espacio vacío con las probetas de reposición.

En las siguientes páginas se muestran las probetas correspondientes a los períodos de contacto con las soluciones 4 meses (inicial), 18 meses (intermedia) y 64 meses (final), respectivamente, ordenadas de izquierda a derecha en función de la solución de contacto y el porcentaje de inmersión en la misma, y utilizando el código de identificación descrito en el apartado 4.4 (nomenclatura de las probetas).

A continuación se describen los efectos observados en todas y cada una de las 15 probetas estudiadas durante las tres extracciones mencionadas anteriormente.



Primera extracción. 4 meses de contacto.

En la figura 5.3.2.1. se muestra la alteración macroscópica sufrida por las probetas a los 4 meses de inmersión.

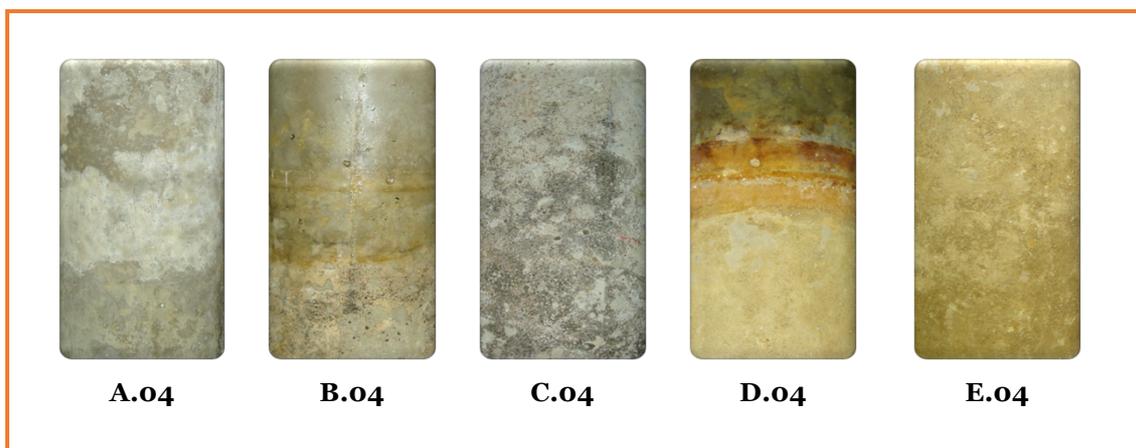


Figura 5.3.2.1. Alteración macroscópica de la superficie a los 4 meses, en condiciones de humedad.

Claramente se puede ver como la solución más agresiva es la constituida por el sedimento 02 + agua de mar, y dentro de ésta, la probeta que sufre un mayor deterioro físico es aquella que está sumergida un 50% (figura 5.3.2.1 probeta D.04), pudiendo apreciarse perfectamente la zona de interfase redox, donde se forma una línea de color rojizo debido a las reacciones de oxidación que tienen lugar. A simple vista, no es posible apreciar si la probeta inmersa al 100% en la misma solución agresiva sedimento 02 + agua de mar (figura 5.3.2.1 probeta E.04), ha sufrido deterioro físico, puesto que el material arcilloso se ha adherido recubriendo la superficie en su totalidad, modificando la tonalidad de ésta del gris característico que el cemento confiere a las probetas por el amarillo dorado de los sedimentos contaminados.



En la probeta inmersa al 100% en agua de mar (figura 5.3.2.1 probeta A.04), que es la utilizada como “blanco” o muestra de referencia en cada una de las extracciones, como cabría esperar no se aprecian modificaciones superficiales, puesto que estas fueron construidas con cemento resistente a sulfatos y agua de mar, al igual que las demás.

En la probeta inmersa al 50% en sedimento contaminado 01 + agua de mar (figura 5.3.2.1 probeta B.04), puede verse una ténue línea de oxidación en la zona en la que ésta emerge del líquido, tal y como sucedía con su homóloga de la disolución 02, pero claramente el ataque ha sido mucho menos agresivo que en aquella. Además, si la comparamos con la probeta de referencia (figura 5.3.2.1 probeta A.04), podemos ver un ligero cambio de color, evolucionando desde el gris a tonalidades más oscuras.

En la probeta inmersa al 100% en sedimento contaminado 01 + agua de mar (figura 5.3.2.1 probeta C.04), a pH básico no se observaban reacciones de oxidación, al estar en un ambiente reductor. Por ello, podemos ver una tonalidad más oscura que las de las probetas A y B de la figura 5.3.2.1, con ligera adherencia la adherencia a lo largo de su superficie de escasas partículas de sedimento 01.



Extracción intermedia. 18 meses de contacto.

En la figura 5.3.2.2 se muestra la alteración macroscópica sufrida por las probetas a los 18 meses de inmersión.

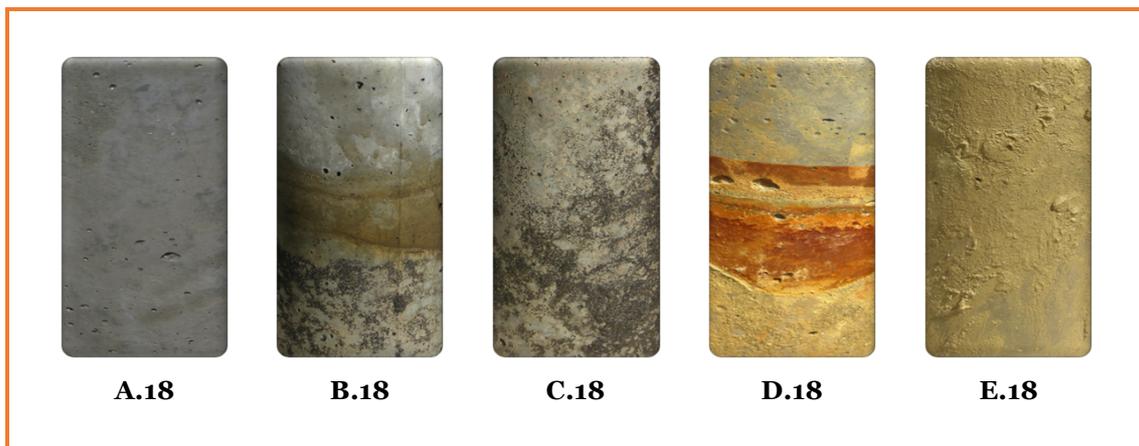


Figura 5.3.2.2. Alteración macroscópica de la superficie a los 18 meses, en condiciones de humedad.

Los efectos ocasionados son netamente más significativos que los que se observaban en la primera extracción pero al igual que en ella, las mayores alteraciones se producen en la probeta inmersa un 50% en la solución sedimento contaminado O_2 + agua de mar (probeta D.18 de la figura 5.3.2.2), por fenómenos de oxidación.

El área central de la probeta sumergida un 50% en sedimento contaminado O_2 + agua de mar (figura 5.3.2.2 probeta D.18), que es la parte de zona de interfase, se observa la línea rojiza que presentaba su predecesora en el tiempo (figura 5.3.2.1 probeta D.18), pero el proceso de oxidación es mucho más acentuado, ya que se ha prolongado 14 meses más.



Al igual que sucedía en la extracción llevada a cabo a los 4 meses de iniciarse el estudio, en la probeta inmersa al 100% en la misma solución agresiva compuesta por el sedimento 02 + agua de mar (figura 5.3.2.2 probeta E.18), no es posible apreciar a golpe de vista si la superficie de ésta ha sufrido deterioro físico o no, puesto que el material arcilloso, que ya de por sí es muy adhesivo, en contacto con la superficie del hormigón durante un período de tiempo relativamente considerable (18 meses), ha formado una película a su alrededor de mayor espesor que la observada en la extracción anterior (figura 5.3.2.1 probeta E.18) pasivando la superficie y modificando, igualmente, la tonalidad de ésta del gris cemento al amarillo dorado de éstos sedimentos contaminados.

La alteración experimentada por la probeta inmersa al 50% en la solución sedimento contaminado 01 + agua de mar (figura 5.3.2.2 probeta B.18) se aprecia de forma mucho más significativa que la extraída 14 meses atrás (figura 5.3.2.1 probeta B.18), ya que como podemos observar, la de oxidación con el paso del tiempo se ha ido asentando de forma clara en todo el perímetro de la probeta por la zona de interfase y atmósfera terrestre.

El efecto que el paso del tiempo ha producido en la superficie de la probeta inmersa al 100% en la solución sedimento contaminado 01 + agua de mar (figura 5.2.1.2 probeta C.18), se aprecia fundamentalmente en la tonalidad del hormigón claramente oscurecido, así como en la fuerte adhesión de múltiples partículas de sedimento 01.



Ultima extracción. 64 meses de contacto con período de desecación.

En la figura 5.3.2.3 se muestra la alteración macroscópica sufrida por las probetas a los 64 meses de comenzar la inmersión, y tras 33 meses en los que se dejó que las soluciones de los contenedores se evaporasen.

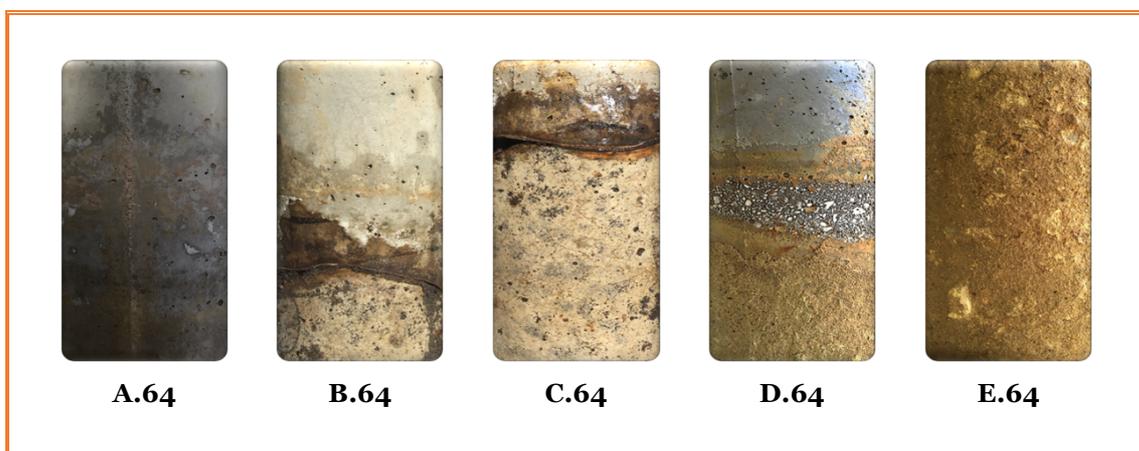


Figura 5.3.2.3. Alteración macroscópica de la superficie a los 18 meses, en condiciones de sequedad.

De igual manera que sucedía en las extracciones primera e intermedia, las condiciones de mayor alteración química superficial han tenido lugar en la probeta inmersas en la solución sedimento contaminado O₂ + agua de mar (figura 5.3.2.3 probetas D.64), donde se observa claramente como los procesos de oxidación que tenían lugar en la zona central se aceleran al estar en contacto directo con el oxígeno del aire, culminando por alterar/desagregar la superficie del hormigón.



Al igual que sucedía en las condiciones de humedad, la probeta inmersa un 100% en la solución sedimento contaminado O_2 + agua de mar (figura 5.3.2.3 probetas E.64) se ha visto pasivada por la densa capa de material contaminado adherido a ella, que no permite la transpiración de la superficie y difusión de O_2 y por lo tanto no sufriendo, aparentemente, degradación macroscópica. Lo mismo ocurre con el tercio inferior del hormigón de la probeta inmersa el 50% en el mismo medio acuoso.

Para comprobar ésta teoría, una vez las probetas fueron sometidas a rotura a compresión, se rasco la densa superficie amarillenta para eliminar el sedimento adherido y poder así ver si el hormigón se había visto afectado de la misma manera que la zona central de la probeta D.64 figura 5.3.2.3. La figura 5.3.2.4 muestra la superficie rascada de la probeta inmersa al 100% en sedimento contaminado O_2 + agua de mar (figura 5.3.2.3 probeta E.64).



Figura 5.3.2.4. Superficie de la probeta inmersa 64 meses al 100% en agua de mar y sedimento O_2 .



Efectivamente, la superficie en esta zona no se ve afectada de igual manera, debido a que el adhesivo material ha formado una película alrededor de la superficie de contacto, protegiéndola del medio que la rodea, y modificando su tonalidad al dorado característico de este sedimento.

En cuanto a las probetas inmersas en la solución sedimento 01 + agua de mar (figura 5.3.2.3 probetas B.64 y C.64), se observa claramente en ambas una zona de color marrón oscuro, consecuencia de la oxidación que se produce en las zonas donde las probetas están próximas o en contacto con el oxígeno atmosférico, en el centro para la probeta inmersa al 50% (figura 5.3.2.3 probeta B.64) y en el tercio superior de la probeta inmersa al 100% (figura 5.3.2.3 probeta C.64), proceso que se ve acelerado al evaporarse las disoluciones. Proceso de desagregación física por precipitación de sales hidratadas

Otro efecto claro que las probetas B.64 y C.64 han experimentado con el paso del tiempo ha sido el cambio de coloración, pasando del gris inicial con tonos negros de la extracción a los 4 meses, a un gris más oscuro en la extracción 14 meses posteriores, para finalizar con tonos pardos.



Evolución temporal de los procesos de afección a las infraestructuras.

En la figura 5.3.2.5 se muestran, conjuntamente, todas las probetas de las tres extracciones, una encima de otra, donde se aprecian mejor las alteraciones con el paso del tiempo. Las imágenes se han ordenado de arriba a abajo cronológicamente de menor a mayor tiempo de contacto con las soluciones, y de izquierda a derecha en función de la solución de contacto y el porcentaje de inmersión, utilizando el código de identificación descrito en el apartado 4.4 (nomenclatura de las probetas).

No cabe duda, que las condiciones ambientales a las que han sido sometidas las probetas durante 64 meses han tenido, cuanto menos, un efecto macrocópico sobre su superficie tal y como se ve en la figura 5.3.2.5. La mayor degradación ha sido experimentada por las probetas inmersas un 50% en la solución sedimento 02 + agua de mar (figura 5.2.1.5 probetas D.04, D.18 y D.64), pues se trata de una solución mucho más agresiva que las otras dos, degradación que se vió acelerada en el momento que se modificaron las condiciones de humedad, pasando de una inmersión a una sequedad absoluta.

Este ambiente agresivo de la solución 02 viene propiciado por los elutriados generados al poner en contacto el material contaminado 02 con el agua de mar. Sin embargo, para las probetas inmersas un 100% (figura 5.3.2.5 probetas E.04, E.18 y E.64) así como el tercio inferior de las inmersas un 50% (figura 5.3.2.5 probetas D.04, D.18 y D.64), se da la paradoja de que éstos mismos materiales son los responsables de protegerlas, formando una película alrededor de su superficie que impide el ataque ácido y evita que la probeta sea disuelta.

En cuanto a las probetas inmersas en la solución sedimento contaminado 01 + agua de mar (figura 5.3.2.5 probetas B.04, B.18, B.64, C.04, C.18 y C.64), unicamente al cabo de 64 meses y en condiciones de sequedad se atisba de forma clara una proceso de degradación.



Para finalizar, en las probetas inmersas en agua de mar a simple vista solo podemos ver un cambio de coloración, pasando del gris característico que el cemento confiere al hormigón a una tonalidad más oscura, adquirida después de más de 5 años en contacto con la solución marina.

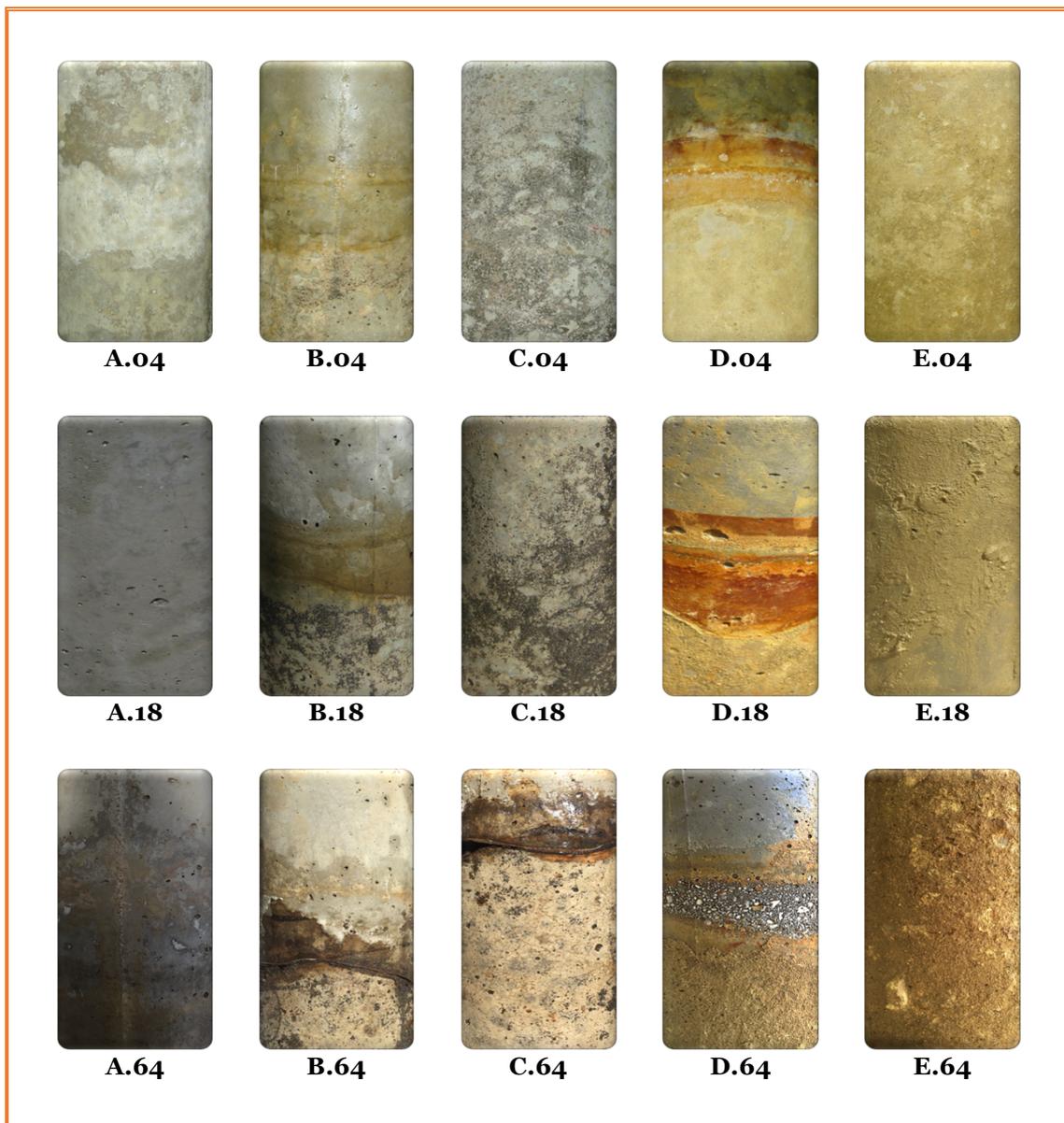


Figura 5.3.2.5. Alteración macroscópica de la superficie a los 18 meses, en condiciones de sequedad.



5.3.3 | Análisis microscópico

Hasta ahora, solamente se han realizado los análisis de muestras de la primera extracción con el fin de tener un punto de partida en los signos de alteración. El análisis microscópico se llevó a efecto en las tres probetas inmersas al 100% tras la primera extracción.

Una vez las probetas se rompieron a compresión, se tomaron tres esquirlas próximas a la superficie exterior para cada una de ellas.

Las esquirlas se cogieron respecto de la altura en una zona superior, central e inferior de las probetas y se llevaron al laboratorio para analizarlas con el microscopio electrónico, donde se montaron en portamuestras en posición de canto.

En cada una de las esquirlas se analizaron dos zonas distintas, una próxima al borde de la probeta y la otra a unos 0,5 cm de la primera hacia la parte interior para comprobar la distribución espacial de los distintos componentes.

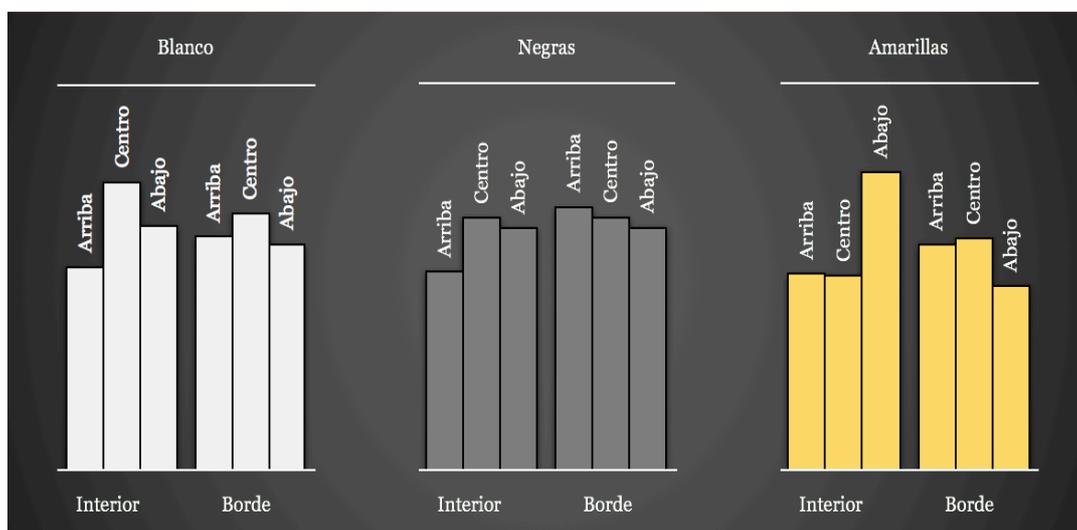
Además, en cada una de estas zonas se analizaron 6 secciones, la primera de ellas un global y el resto en cinco zonas distribuidas como la cara de un dado con el número 5.

Para cada extracción se realizaron un total de 36 microanálisis, lo que hace un total de 108 microanálisis.

En las tablas 5.3.3.1 hasta 5.3.3.11 de las siguientes páginas se resumen de forma tabulada y gráfica los contenidos en diversos elementos claves para observar in situ los materiales que son propios de los hormigones y los que proceden de la reacción con el medio con el que están en contacto.

**Tabla 5.3.3.1.** Porcentaje en peso del oxígeno presente en las esquirlas de las probetas.

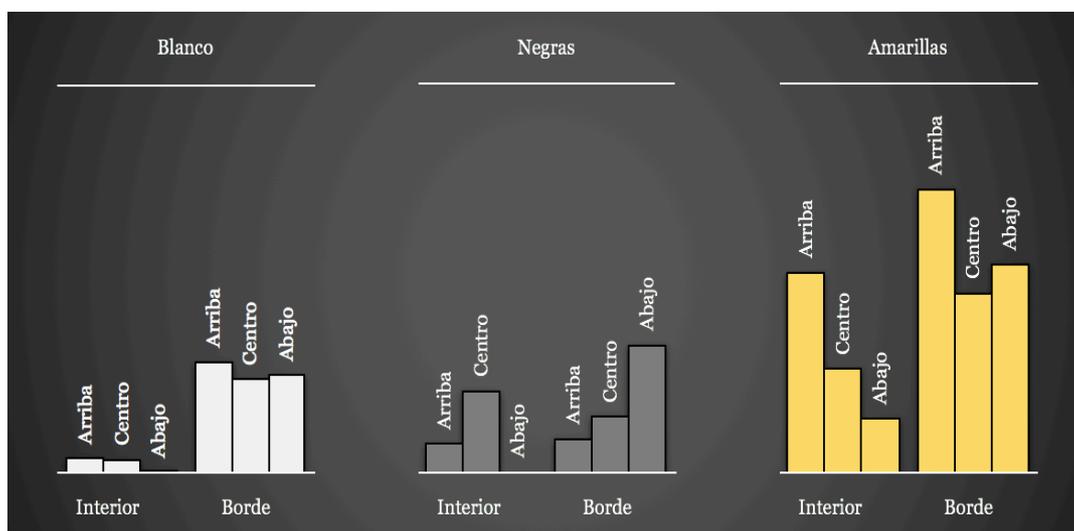
O	Blanco			Sedimento 01			Sedimento 02		
	Arr	Cen	Aba	Arr	Cen	Aba	Arr	Cen	Aba
Interior (%)	39,18	55,45	47,23	38,06	48,51	46,55	37,74	37,42	57,42
Borde (%)	44,90	49,27	43,55	50,83	48,78	46,76	43,35	44,58	35,38



La proporción de oxígeno es similar entre las probetas de referencia y negras, siendo un poco menor en las amarillas.

**Tabla 5.3.3.2.** Porcentaje en peso del sodio presente en las esquirlas de las probetas.

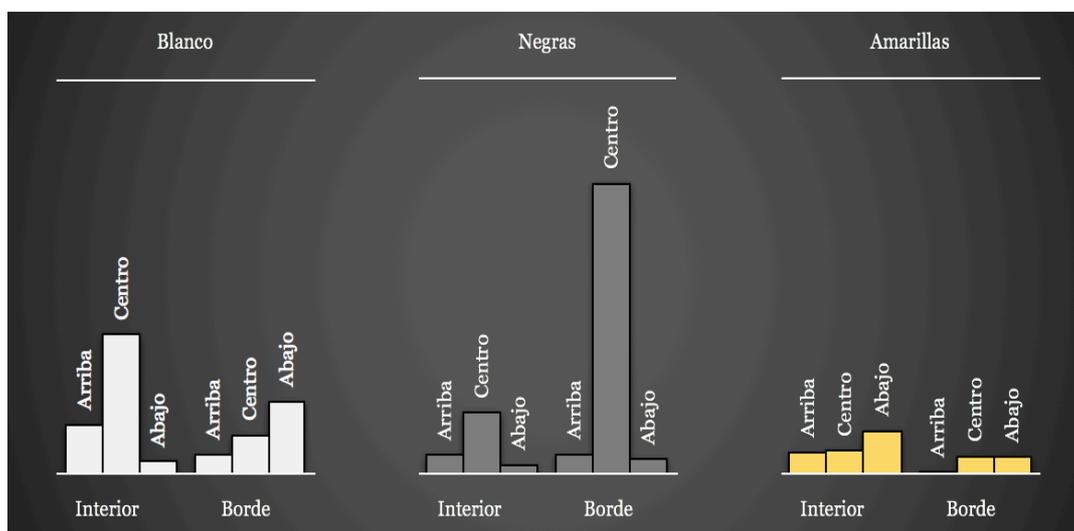
Na	Blanco			Sedimento 01			Sedimento 02		
	Arr	Cen	Aba	Arr	Cen	Aba	Arr	Cen	Aba
Interior (%)	0,14	0,13	0,00	0,28	0,83	0,00	2,04	1,05	0,54
Borde (%)	1,13	0,95	0,99	0,34	0,56	1,30	2,90	1,83	2,12



Se observa una mayor concentración de sodio en las sumergidas en las amarillas porque el mineral que está pasivando la probeta es natrojarosita, y al sodio propio del mineral se le suma el del agua de mar

**Tabla 5.3.3.3.** Porcentaje en peso del magnesio presente en las esquirlas de las probetas.

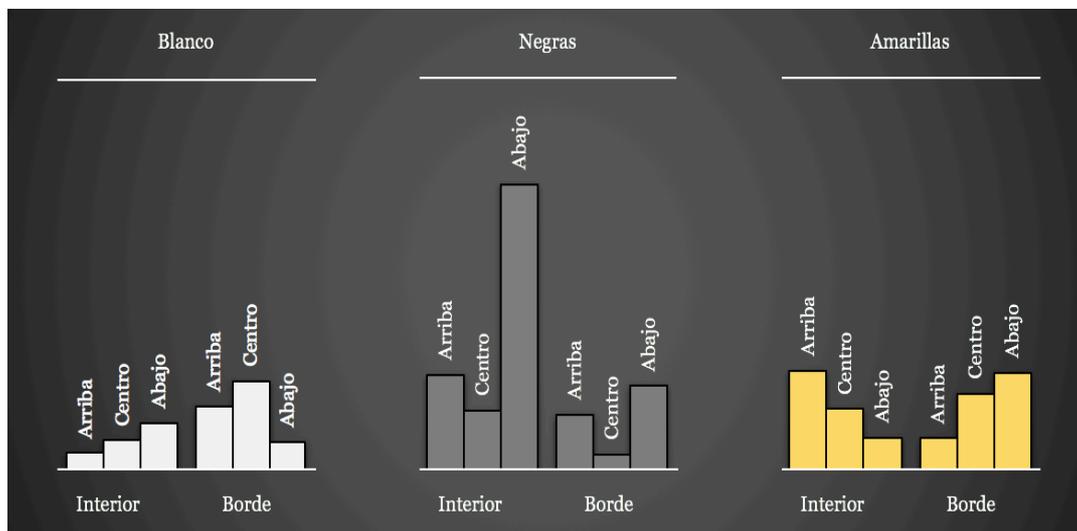
Mg	Blanco			Sedimento 01			Sedimento 02		
	Arr	Cen	Aba	Arr	Cen	Aba	Arr	Cen	Aba
Interior (%)	6,13	17,41	1,39	2,21	7,60	0,98	2,57	2,80	5,25
Borde (%)	2,38	4,73	9,06	2,31	36,45	1,70	0,15	2,12	1,97



El magnesio forma parte de la dolomita del filler calizo, se aprecia en las negras, además de que también es alto en el agua de mar. En las probetas sumergidas en jarositas no penetra al interior por la pasivación.

**Tabla 5.3.3.4.** Porcentaje en peso del aluminio presente en las esquirlas de las probetas.

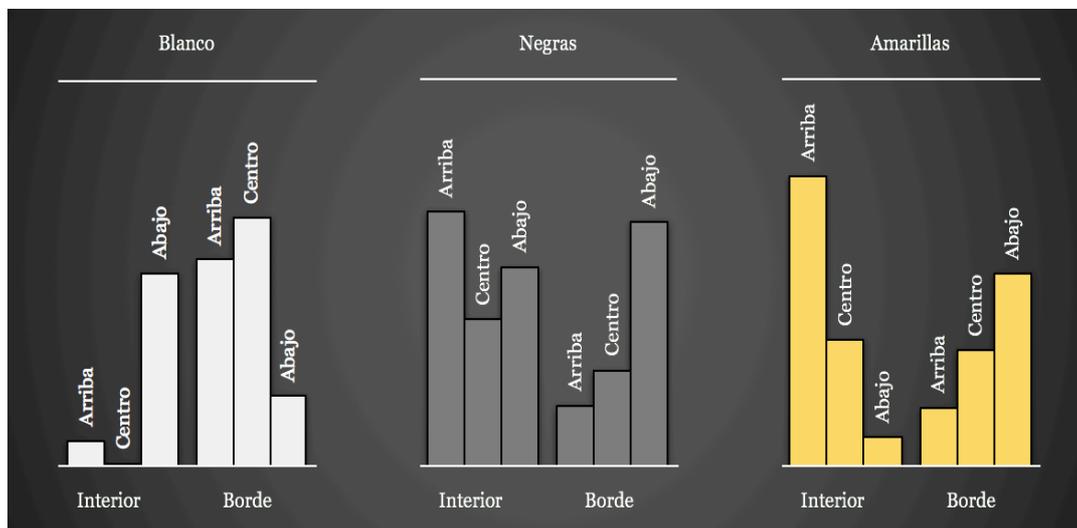
Al	Blanco			Sedimento 01			Sedimento 02		
	Arr	Cen	Aba	Arr	Cen	Aba	Arr	Cen	Aba
Interior	0,31	0,56	0,94	1,92	1,19	5,80	2,01	1,20	0,63
Borde	1,28	1,78	0,55	1,11	0,30	1,69	0,62	1,54	1,96



El aluminio forma parte del suelo contaminado, y por tanto puede oscilar dependiendo del punto de análisis.

**Tabla 5.3.3.5.** Porcentaje en peso del silicio presente en las esquirlas de las probetas.

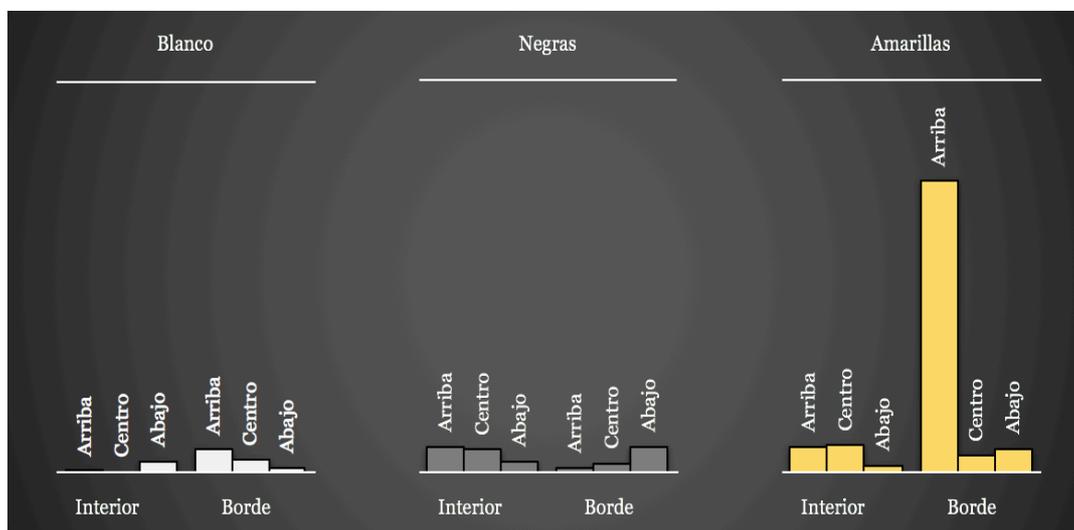
Si	Blanco			Sedimento 01			Sedimento 02		
	Arr	Cen	Aba	Arr	Cen	Aba	Arr	Cen	Aba
Interior	0,77	0,04	5,94	7,84	4,50	6,12	8,94	3,87	0,84
Borde	6,36	7,63	2,13	1,85	2,95	7,52	1,77	3,54	5,90



El silicio forma parte de la arena normalizada asociado al cuarzo y además de los silicatos del cemento.

**Tabla 5.3.3.6.** Porcentaje en peso del azufre presente en las esquirlas de las probetas.

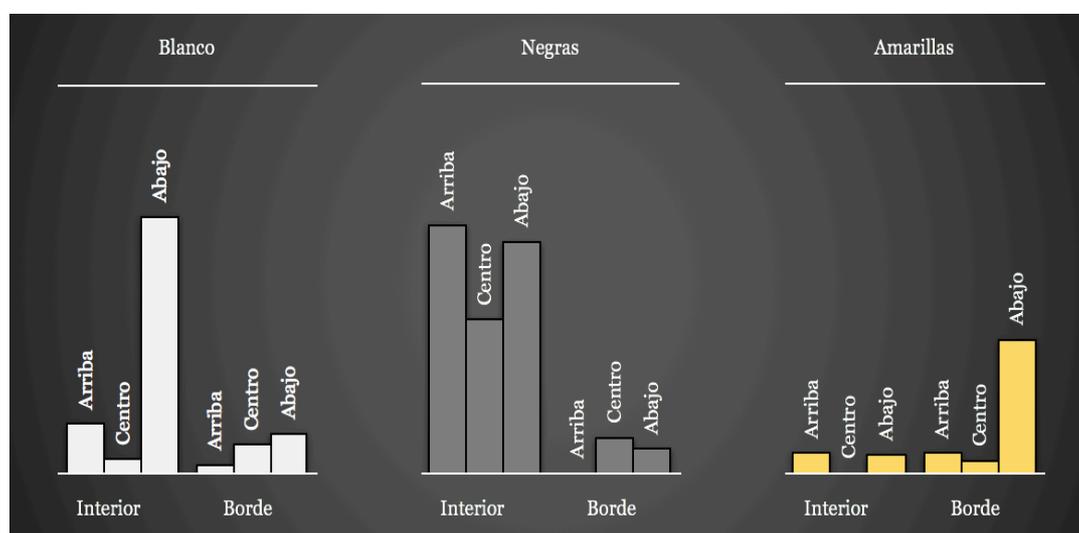
S	Blanco			Sedimento 01			Sedimento 02		
	Arr	Cen	Aba	Arr	Cen	Aba	Arr	Cen	Aba
Interior	0,04	0,00	0,53	1,25	1,10	0,51	1,25	1,30	0,30
Borde	1,08	0,58	0,19	0,19	0,41	1,25	14,75	0,78	1,14



El Azufre es más elevado en las probetas sumergidas en las amarillas, ya que la jarosita es un sulfato, se observa como está en el borde recubriendo

**Tabla 5.3.3.7.** Porcentaje en peso del cloro presente en las esquirlas de las probetas.

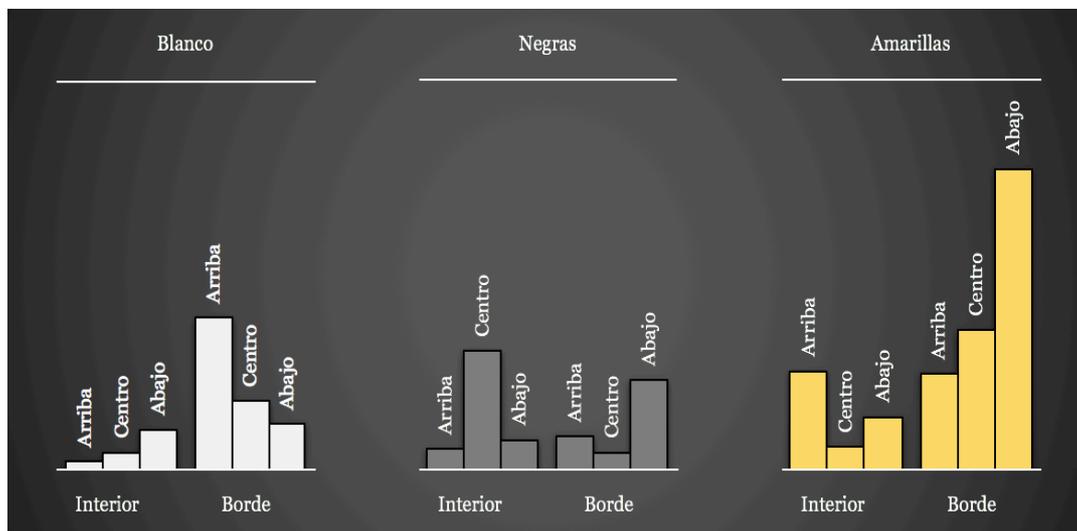
Cl	Blanco			Sedimento 01			Sedimento 02		
	Arr	Cen	Aba	Arr	Cen	Aba	Arr	Cen	Aba
Interior	0,25	0,07	1,31	1,27	0,78	1,18	0,10	0,00	0,09
Borde	0,04	0,14	0,20	0,00	0,18	0,12	0,10	0,06	0,68



Los cloruros son del agua del mar y penetran por los poros en las probetas no pasivadas, en la de control y en las sumergidas en las arenas negras. En las de jarosita no, por la pasivación

**Tabla 5.3.3.8.** Porcentaje en peso del potasio presente en las esquirlas de las probetas.

K	Blanco			Sedimento 01			Sedimento 02		
	Arr	Cen	Aba	Arr	Cen	Aba	Arr	Cen	Aba
Interior	0,04	0,09	0,22	0,11	0,66	0,16	0,55	0,12	0,29
Borde	0,85	0,38	0,25	0,18	0,09	0,50	0,53	0,78	1,69

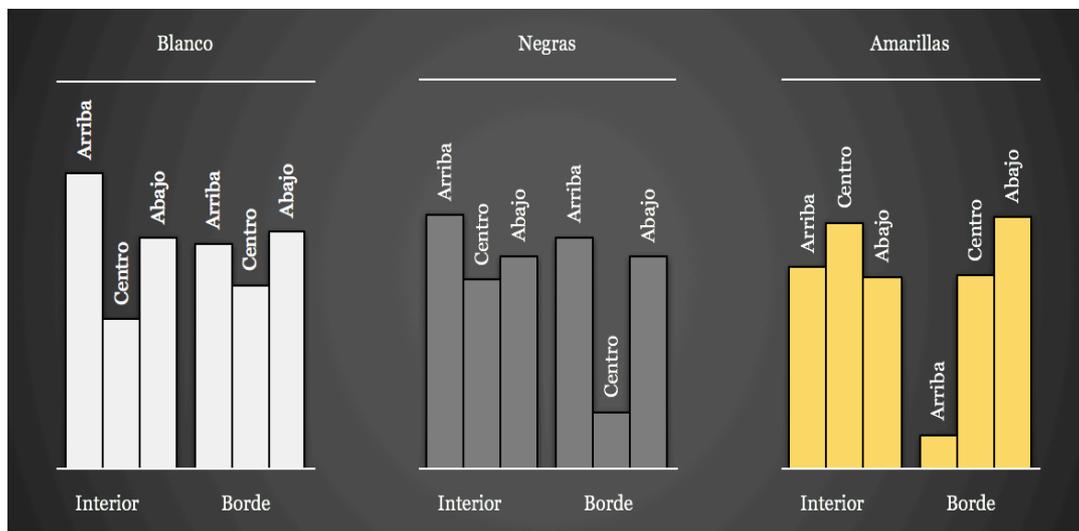


Es más elevado en las amarillas por ir con la jarosita además de con el agua de mar.



Tabla 5.3.3.9. Porcentaje en peso del calcio presente en las esquirlas de las probetas.

Ca	Blanco			Sedimento 01			Sedimento 02		
	Arr	Cen	Aba	Arr	Cen	Aba	Arr	Cen	Aba
Interior	52,79	26,67	41,17	45,23	33,68	37,95	35,99	43,92	34,28
Borde	40,20	32,76	42,41	41,30	9,99	37,84	5,86	34,49	45,01

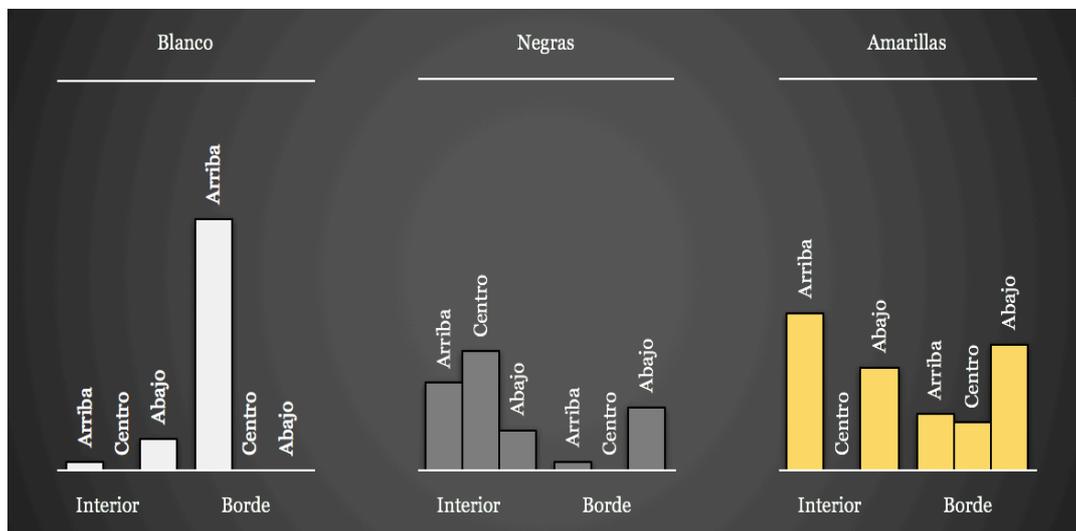


El calcio es muy similar, porque forma parte de los componentes con los que se fabrican las probetas.



Tabla 5.3.3.10. Porcentaje en peso del titanio presente en las esquirlas de las probetas.

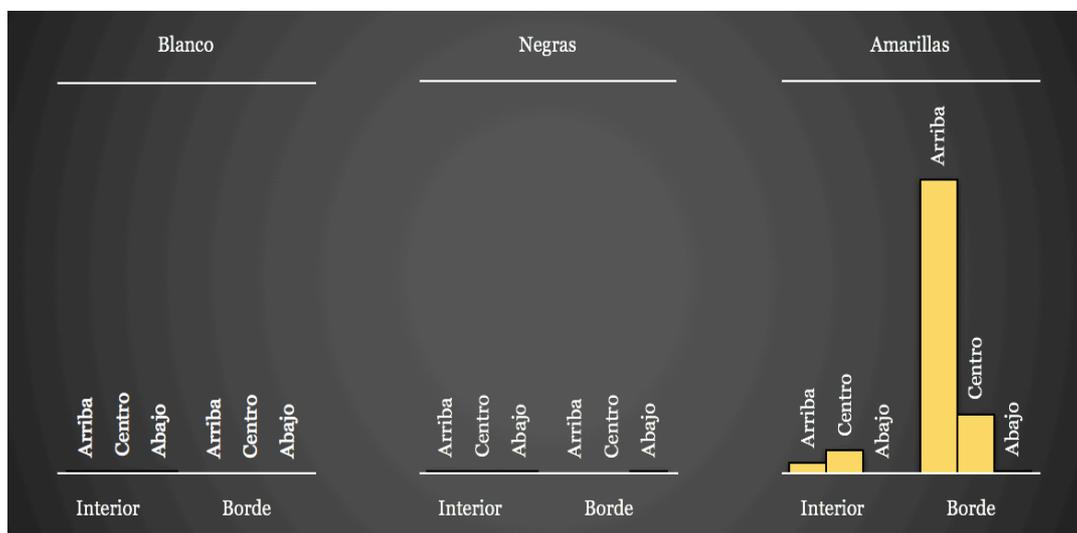
Ti	Blanco			Sedimento 01			Sedimento 02		
	Arr	Cen	Aba	Arr	Cen	Aba	Arr	Cen	Aba
Interior	0,01	0,00	0,04	0,11	0,15	0,05	0,20	0,00	0,13
Borde	0,32	0,00	0,00	0,01	0,00	0,08	0,07	0,06	0,16



Entendemos que se debe a la composición del cemento.

**Tabla 5.3.3.11.** Porcentaje en peso del manganeso presente en las esquirlas de las probetas.

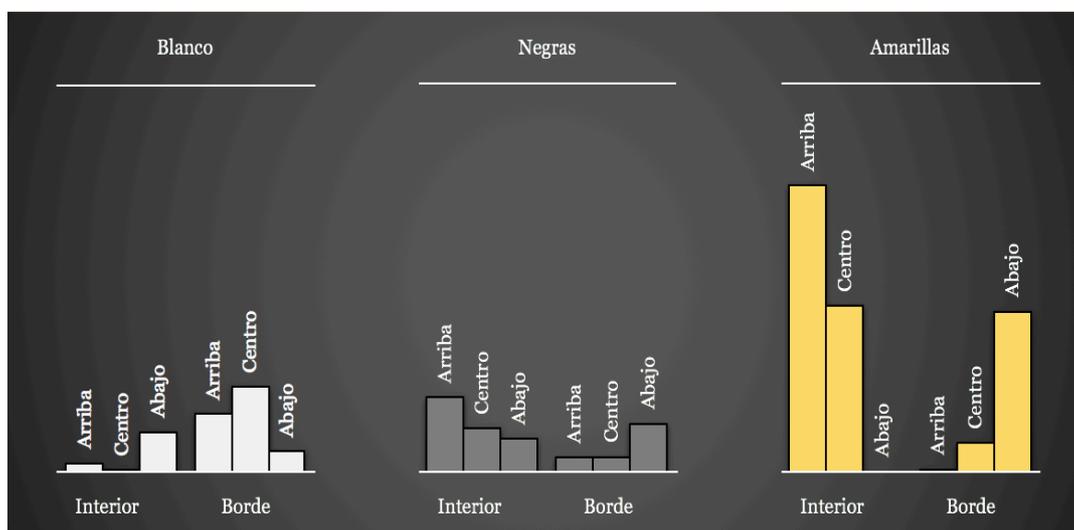
Mn	Blanco			Sedimento 01			Sedimento 02		
	Arr	Cen	Aba	Arr	Cen	Aba	Arr	Cen	Aba
Interior	0,09	0,20	0,06	0,09	0,06	0,07	1,08	2,18	0,00
Borde	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	29,74	5,93	0,21



Acompaña a la jarosita , en los demás no hay.

**Tabla 5.3.3.12.** Porcentaje en peso del hierro presente en las esquirlas de las probetas.

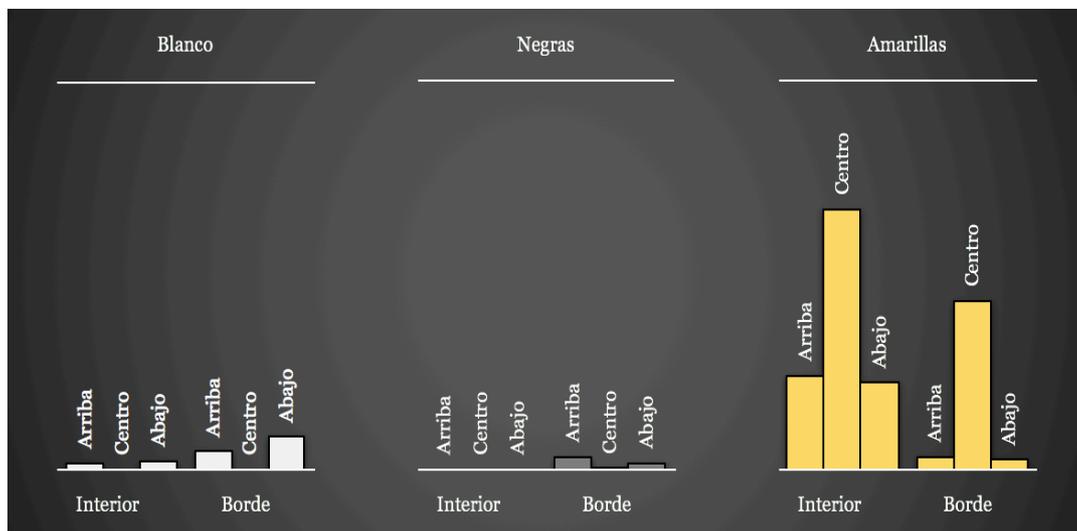
Fe	Blanco			Sedimento 01			Sedimento 02		
	Arr	Cen	Aba	Arr	Cen	Aba	Arr	Cen	Aba
Interior	0,18	0,18	0,90	1,70	0,98	0,73	6,59	3,81	0,00
Borde	1,31	1,31	0,45	0,31	0,32	1,09	0,04	0,65	3,70



La jarosita es un hidroxisulfato de hierro, y por tanto confirma la existencia de jarosita en el borde de las probetas, y por tanto su pasivación.

**Tabla 5.3.3.13.** Porcentaje en peso del cinc presente en las esquirlas de las probetas.

Zn	Blanco			Sedimento 01			Sedimento 02		
	Arr	Cen	Aba	Arr	Cen	Aba	Arr	Cen	Aba
Interior	0,06	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,96	2,66	0,88
Borde	0,18	0,00	0,33	0,13	0,01	0,06	0,12	1,72	0,09



El cinc va ligado a la jarosita.



5.3.4 | Determinaciones mecánicas

Todas las probetas fabricadas, tras pasar inmersas en sus correspondientes soluciones el tiempo fijado al inicio de la experiencia, fueron sometidas a ensayos de resistencia a compresión conforme a normativa ([Norma UNE EN 12390-3:2002](#)), utilizando para ello una prensa dinámica marca SERVOSIS modelo 150T calibrada.

Previamente a la rotura, las probetas fueron refrentadas con mortero de azufre según normativa ([Norma UNE 83303:1984](#)) para conseguir el paralelismo entre las bases.

Antes de ponerla en la máquina de ensayos se seca el exceso de humedad de la superficie de la probeta, así como los platos de carga de la máquina, debiendo eliminarse cualquier resto de gravilla u otro material extraño de las superficies de la probeta que han de estar en contacto con los platos.

Las probetas deben centrarse respecto al plato inferior con una aproximación de $\pm 1\%$ de la dimensión normalizada del diámetro de la probeta cilíndrica.

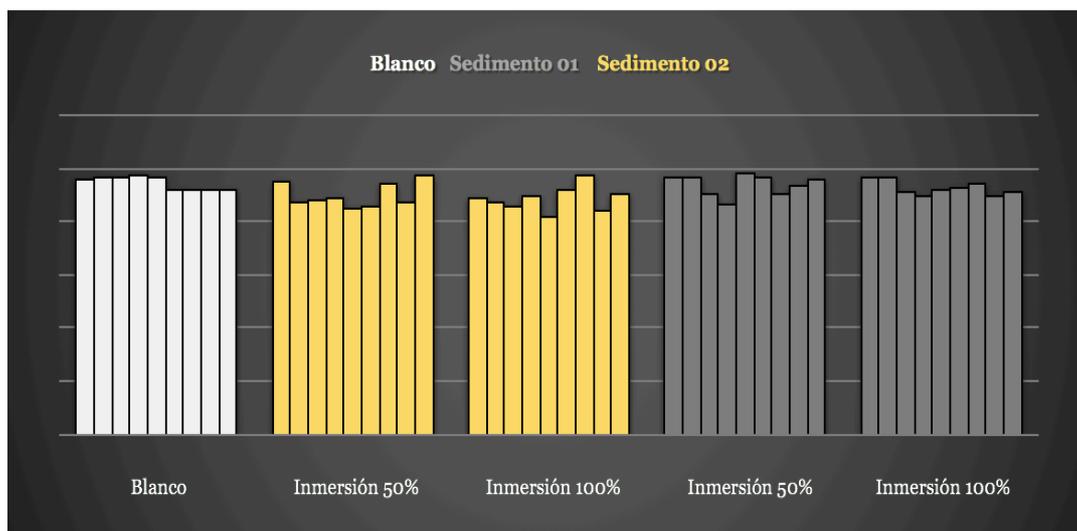
Se selecciona una velocidad de carga constante dentro del rango de 0,2 MPa/s ($\text{N}/\text{mm}^2 \cdot \text{s}$) a 1,0 MPa/s ($\text{N}/\text{mm}^2 \cdot \text{s}$). La velocidad de carga aplicada fue de $980 \text{ Kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$, lo que está dentro del rango indicado.

Se aplica la carga a la probeta sin choques y se incrementa continuamente, a la velocidad seleccionada $\pm 10\%$, hasta que no se pueda soportar más carga. La prensa se configuró para detenerse a primera rotura.

Los valores de resistencia a compresión obtenidos para las probetas ensayadas, medidos en N/mm^2 (MPa), se muestran en la tabla 5.3.4.1.

**Tabla 5.3.4.1.** Resistencias a compresión de las probetas de hormigón extraídas..

Extracción	Tiempo	Blanco	So2 50%	So2 100%	So1 50%	So1 100%
---	meses	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa
Primera	04	48,10	47,70	44,40	48,20	48,30
Segunda	11	48,30	43,70	43,60	48,30	48,40
Tercera	18	48,50	44,00	43,00	45,30	45,60
Cuarta	24	48,60	44,60	44,80	43,10	44,90
Quinta	31	48,40	42,50	41,00	49,20	46,10
Sexta	45	46,00	43,00	46,10	48,40	46,20
Séptima	51	46,00	47,00	48,80	45,30	47,20
Octava	57	46,00	43,50	42,00	46,60	44,90
Novena	64	46,00	48,60	45,00	47,90	45,60



En general, las resistencias a compresión obtenidas para cada grupo de probetas presentan un comportamiento bastante estable entre sí, observándose también pocas oscilaciones con respecto a la muestra de referencia.



Las probetas inmersas en agua de mar, presentan valores de resistencia a compresión que oscilan entre un máximo de 48,60 MPa y un mínimo de 46,00 MPa. Esta diferencia de 2,60 MPa no supone un salto significativo en términos absolutos, por lo que podemos afirmar que este tipo de probetas presentaron un comportamiento regular a lo largo del estudio.

A la vista de los resultados presentados en la tabla 5.3.4.1, podemos afirmar:

- ✚ Para las probetas inmersas un 50% en la solución sedimento contaminado O2 + agua de mar, presentan valores de resistencia oscilantes entre un máximo de 48,60 MPa y un mínimo de 42,50 MPa.
- ✚ Para las probetas inmersas un 100% en la solución sedimento contaminado O2 + agua de mar, presentan valores de resistencia oscilantes entre un máximo de 48,80 MPa y un mínimo de 41,00 MPa.
- ✚ Para las probetas inmersas un 50% en la solución sedimento contaminado O1 + agua de mar, presentan valores de resistencia oscilantes entre un máximo de 49,20 MPa y un mínimo de 43,10 MPa.
- ✚ Para las probetas inmersas un 100% en la solución sedimento contaminado O1 + agua de mar, presentan valores de resistencia oscilantes entre un máximo de 48,40 MPa y un mínimo de 44,90 MPa.

Las diferencias observadas entre los valores máximo y mínimo de cada grupo de probetas incluidas las probetas de referencia (blanco), son debidas exclusivamente al error inherente que comete el operario durante la preparación de las mismas, pero no son diferencias significativas, por lo que se puede afirmar que no han sufrido pérdidas apreciables de resistencia durante los 64 meses que duró el estudio.



Si comparamos los resultados medios obtenidos para cada grupo de probetas con el de la muestra de referencia, no se observan variaciones significativas, salvo las generadas por error humano de fabricación.

Los hormigones se fabricaron de manera que cumplieran la resistencia mínima establecidas en la normativa vigente definidas en las tablas 37.2.4.1.a y 37.2.4.1.c de la Instrucción de Hormigón Estructural (EHE-08), y cuyo valor debe ser $\geq 25 \text{ N/mm}^2$.

Según la clase de exposición, relacionadas en las tablas 8.2.2 y 8.2.3.a de la EHE-08, los contenidos mínimos en cemento y la máxima relación agua/cemento (a/c) vienen relacionados en la tabla 37.3.2.a de la EHE-08, y son, para los ambientes Q_b (riesgo de ataque químico por elementos en contacto con agua de mar o elementos situados en ambientes con contenidos de sustancias químicas capaces de provocar la alteración del hormigón con velocidad media), y Q_c (riesgo de ataque químico por elementos situados en ambientes con contenidos de sustancias químicas capaces de provocar la alteración del hormigón con velocidad rápida), los que se muestran en la tabla 5.3.4.2.

Tabla 5.3.4.2. Máxima relación agua/cemento y mínimo contenido de cemento para los hormigones en función de las clases de exposición Q_b y Q_c recogidas la tabla 37.3.2.a de la EHE-08.

Parámetro de dosificación	Tipo de hormigón	Clase de exposición	
		Q_b	Q_c
Máxima relación a/c (---)	Masa	0,50	0,45
	Armado	0,50	0,45
	Pretensado	0,45	0,45
Mínimo contenido de cemento (Kg/m ³)	Masa	300	325
	Armado	350	350
	Pretensado	350	350



Para estos ambientes (Q_b y Q_c), las resistencias mínimas recomendadas, según la tabla 37.3.2.b de la EHE-08, se reflejan en la tabla 5.3.4.3.

Tabla 5.3.4.3. Resistencias mínimas de los hormigones en función de las clases de exposición Q_b y Q_c recogidas en la tabla 37.2.4.1.a de la EHE-08.

Parámetro de dosificación	Tipo de hormigón	Clase de exposición	
		Q_b	Q_c
Resistencia mínima (N/mm ²)	Masa	30	35
	Armado	30	35
	Pretensado	35	35

Capítulo 06

Conclusiones



Sobre los usos y la valorización de los residuos mineros y Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.

1. Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.
2. Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.
3. Autorizada confidencialidad por la Comisión General de Doctorado.

Sobre el riesgo para las infraestructuras.

1. Se han identificado los elementos críticos de los sedimentos mineros de la Bahía de Portman que pueden ser un riesgo para las infraestructuras de hormigón que pudieran construirse en contacto con ellos:
 - ✚ Procesos de oxidación de sulfuros contenidos en los materiales contaminados.



- ✚ Procesos de ataque ácido por contacto con aguas ácidas y/o residuos con jarositas a pH ácido.
 - ✚ Procesos de desagregación física por precipitación de sulfatos y cloruros hidratados en los poros del hormigón, con aumento de volumen y generación de pH ácido.
 - ✚ Variación del potencial redox del medio por oscilación de la capa freática.
1. Los escenarios de alteración identificados E1 (hormigón sumergido al 100% en ambiente marino, condiciones reductoras y distintos sedimentos), E2 (escenario E1 con oscilación de la capa freática), E3 (hormigón sumergido al 100% en ambiente marino y distintos sedimentos, tras un período de desecación) y E4 (escenario E3 con oscilación de la capa freática), así como los riesgos asociados para los hormigones que tienen lugar en función de las condiciones ambientales y los tipos de medios reactivos (sedimentos contaminados S.01 y S.02), se resumen en la figura 6.1.
 2. El riesgo para los hormigones más elevado tiene lugar en ambiente marino, con oscilación de la capa freática, con variaciones de reducción a oxidación frecuentes, y/o períodos de sequía/humectación, independientemente del tipo de sedimento contaminado.
 3. En condiciones oxidantes, los materiales arcillosos con alto contenido en piritita son muy agresivos, mientras que en condiciones reductoras son más estables.



4. En condiciones oxidantes, el material arcilloso con alto contenido en jarosita y pH ácido es muy agresivo para los hormigones, pero en condiciones reductoras, el hormigón se pasiva y las reacciones de alteración se ralentizan.
5. En condiciones oxidantes con materiales de contacto de textura arenosa o más gruesa con alto contenido en pirita, los hormigones tienen riesgo de alteración, mientras que en condiciones reductoras son más estables.
6. La microscopía electrónica con microanálisis es una técnica analítica complementaria muy útil para verificar procesos de alteración.
7. Sería recomendable monitorizar las exposiciones de hormigones en contacto con materiales de similar naturaleza a los estudiados, en condiciones redox variables.
8. Este estudio se ha realizado en condiciones estáticas y durante un período de tiempo corto para modelizar la velocidad de las reacciones, sin embargo ha permitido desarrollar una metodología importante para posteriores investigaciones. Existen incertidumbres asociadas en la modelización a largo plazo, que sería interesante estudiar.
9. Las resistencias a compresión obtenidas para las probetas de hormigón, de acuerdo con lo estipulado en la Instrucción de Hormigón Estructural EHE-08, son satisfactorias, sin embargo, a la vista de los resultados macroscópicos obtenidos en poco más de 5 años y teniendo en cuenta que la experiencia se llevó a cabo en ambiente estático, sería conveniente profundizar más en el tema.

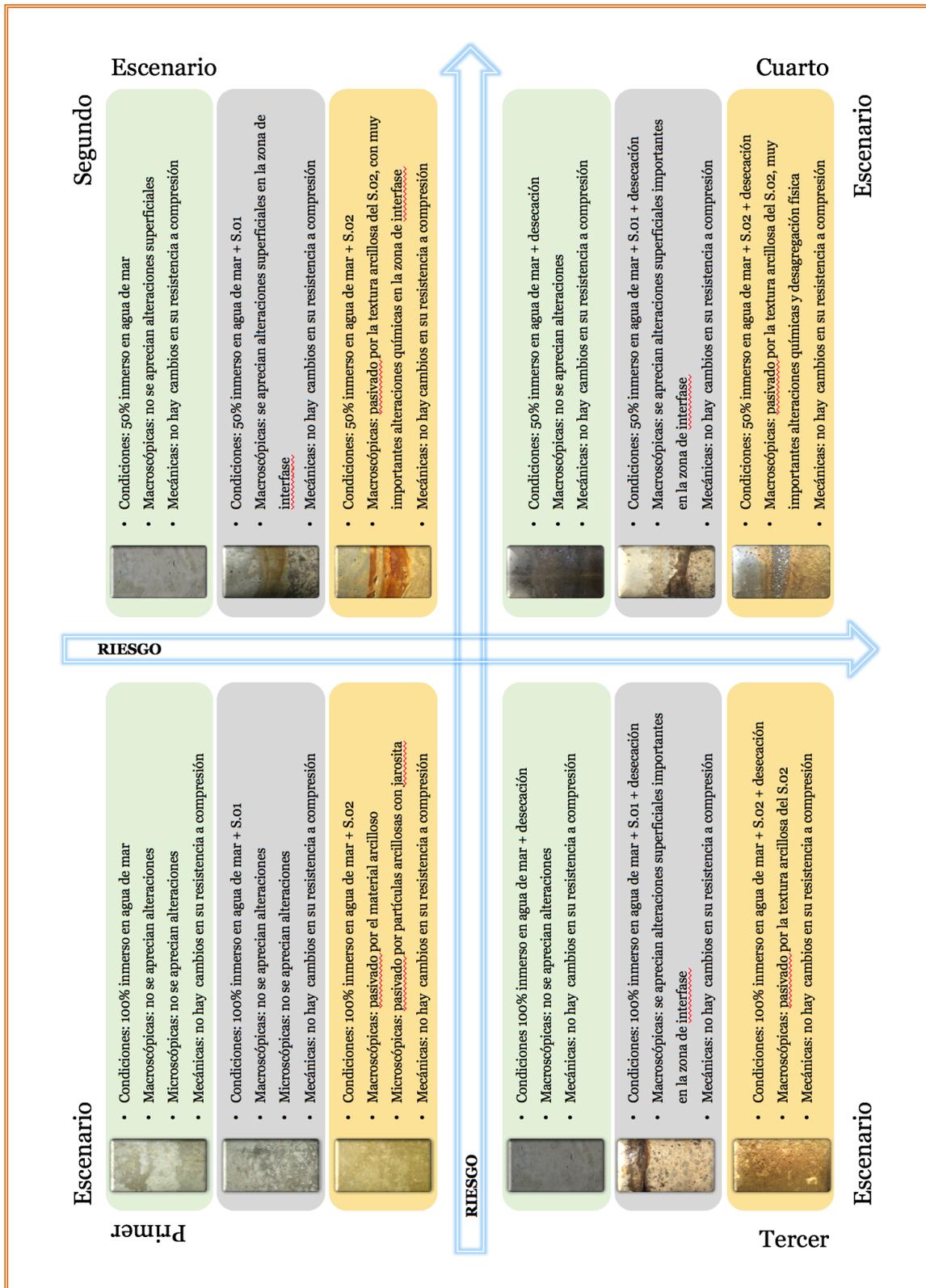


Figura 6.1. Escenarios de alteración identificados y riesgos asociados.

Capítulo 07

Bibliografía



Bibliografía

Ahn, J.S., Song, H., Yim, G.-J., Ji, S.W. y Kim, J.-G., 2011. An engineered cover system for mine tailings using a hardpan layer: A solidification/stabilization method for layer and field performance evaluation. *Journal of Hazardous Materials*, 197, 153-160.

Andrés, A., Ibáñez, R., Ortiz, I. y Irabien, J.A., 1998. Experimental study of the waste binder anhydrite in the solidification/ stabilization process of heavy metal sludges. *Journal of Hazardous Materials*, 57, 155-168.

Barra, C.M., Cervera, M.L., Miguel De la Guardia, M. y Santelli, R.E., (2000). Atomic fluorescence determination of inorganic arsenic in soils after microwave-assisted distillation. *Analytica Chimica Acta* 407 (2000) 155 163.

Bigham, J. M., Schwertmann, U. and Carlson, L. (1992) Mineralogy of precipitates formed by the biogeochemical oxidation of Fe(II) in mine drainage. In: Biomineralization processes of iron and manganese: modern and ancient environments (H. C. W. Skinner and R. W. Fitzpatrick, eds.), Catena Supplement 21, Catena-Verlag, Cremlingen-Destedt, 219-32.

Bone, B. D., Barnard, L. H., Boardman, D. I., Carey, P. J., Hills, C. D., Jones, H. M., MacLeod, C. L. y Tyrer, M. 2004. Review of Scientific Literature on the Use of Stabilisation/Solidification for the Treatment of Contaminated Soil, Solid Waste, and Sludges. Environment Agency, UK, Science Report SC980003/SR2. 343 pp.

https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/290656/scho0904bifp-e-e.pdf

BREF (Best Available Techniques Reference Document), 2009. Management of tailings and waste-rock mining. (IPTS) Institute for Prospective Technological Studies. European Commission. 557 pp.

http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/mmr_adopted_0109.pdf

CARM, 2011. Anuario estadístico de la Región de Murcia 2011. Industria, energía y minas. (CREM) Centro Regional de Estadística de Murcia. Disponible en (Junio 2014):http://www.carm.es/econet/anuario/a2011/anuario_tomoI_6.html



Chen, Q.Y., Hills, C.D., Tyrer, M., Slipper, I., Shen, H.G. y Brough, A., 2007. Characterisation of products of tricalcium silicate hydration in the presence of heavy metals. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 817-825.

Chen, Q.Y., Tyrer, M., Hills, C.D., Yang, X.M. y Carey, P., 2009. Immobilization of heavy metal in cement-based solidification/stabilization: A review. *Waste Management*, 29, 390-403.

COPOT (Consejería de Obras Públicas y Ordenación del Territorio), 2008. Estudio sobre canteras de áridos para hormigones y viales en la Región de Murcia. Comunidad Autónoma de la Región de Murcia (CARM). ISBN: 978-84-87138-53-9. Disponible en (Junio 2014):[http://www.carm.es/web/pagina?IDCONTENIDO=10936&IDTIPO=246&RASTRO=c63\\$m456,13838,21902](http://www.carm.es/web/pagina?IDCONTENIDO=10936&IDTIPO=246&RASTRO=c63$m456,13838,21902)

Cornell, R. M., and U. Schwertmann. 2003. *The Iron Oxides – Structure, Properties, Reactions, Occurrences, and Uses*. 2nd edition. Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim

Cullinane, M. J., W. Jones, y P. G. Malone., 1986. *Handbook for Stabilization/Solidification of Hazardous Wastes*. US EPA 540-2-86/001. United States Environmental Protection Agency: <http://nepis.epa.gov/Adobe/PDF/10001GY8.PDF>

Dermatas, D. y Meng, X., 2003. Utilization of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils. *Engineering Geology*, 70, 377-394.

Di Toro, D. M., Mahony, J. D., Hansen, D. J., Scott, K. J., Carlson, A. R. and Ankley, G. T. 1992. Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments. *Environmental Science and Technology*. 26:96-101.

EEA Annual Report 1998 Published by the European Environment Agency, Copenhagen, 1998

EEA, 2015 Published by the European Environment Agency.

EU (European Commission), 2002. Communication from the Commission to the Council and the European Parliament, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions: Towards a thematic strategy for soil protection.COM (2002) 179 final.

EU (European Commission), 2006. Comunicación de la Comisión al Consejo, al Parlamento Europeo, al Comité Económico y Social Europeo y al Comité de las Regiones, de 22 de septiembre de 2006, «Estrategia temática para la protección del suelo» [COM (2006) 231 final - no publicada en el Diario Oficial].



EU (European Commission), 2014. Communication from the commission to the European Parliament, The Council, The European Economic and Social Committee and The Committee of the Regions. Towards a circular economy: A zero waste programme for Europe COM (2014) 398.

FAO, 1977. Guía para la descripción de perfiles de suelos. FAO. Roma, Italia

Fiedler, H. et al (1999). Structural characteristics of muscle fibres in pigs with different malignant hyperthermia susceptibility and different meat quality. *Meat Science* 53, 9-15

Higueras, P. y Oyarzum, R., (2002). Minería y Medio Ambiente. Universidad de Castilla-La Mancha. Disponible en:

<http://www.uclm.es/users/higueras/MAM/InicioMAM.html>

Instrucción de Hormigón Estructural, EHE-08.

Jain, N., 2012. Effect of non pozzolanic and pozzolanic mineral admixtures on the hydration behavior of ordinary Portland cement. *Construction and Building Materials*, 27, 39-44.

Kleinmann, R.L.P. (1981): Biogeochemistry of acid mine drainage and a method to control acid formation, *Min. Eng.* 33, 300-305.

Kogbara, R.B. y Al-Tabbaa, A., 2011. Mechanical and leaching behaviour of slag-cement and lime-activated slag stabilized/solidified contaminated soil. *Science of The Total Environment*, 409, 2325-2335

Kogbara, R.B., Al-Tabbaa, A., Yi, Y. y Stegemann, J.A., 2012. pH-dependent leaching behaviour and other performance properties of cement-treated mixed contaminated soil. *Journal of Environmental Sciences*, 24, 1630-1638.

Kundu, S. y Gupta, A.K., 2008. Immobilization and leaching characteristics of arsenic from cement and/or lime solidified/stabilized spent adsorbent containing arsenic. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 434-443.

Laforest, G. y Duchesne, J., 2005. Immobilization of chromium (VI) evaluated by binding isotherms for ground granulated blast furnace slag and ordinary Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 35, 2322-2332.

Ley de Residuos 10/98 de 21 de Abril

Lottermoser, B.G., 2010. Mine Wastes. Characterization, Treatment and Environmental Impacts. 2nd Ed. Springer Berlin Heidelberg.

Martínez Sánchez, M. J.; Pérez Sirvent, C. et al. (2005). Desertificación: Monitorización mediante indicadores de degradación química. Proyecto DESERNET. Acción piloto Región de Murcia. Murcia. CARM.



Martínez Sánchez M.J., Pérez Sirvent C. (2007). Niveles de fondo y niveles genéricos de referencia de metales pesados en suelos de la Región de Murcia. Comunidad Autónoma de la Región de Murcia.

Martínez Sánchez, M.J. y Pérez-Sirvent, C., 2013. Diagnóstico y Recuperación de la Contaminación de Suelos en Portmán-Sierra Minera. En I. Banos-González y P. Baños Páez (Eds.), Portmán: de el Portus Magnus del Mediterráneo Occidental a la Bahía Aterrada (313-340 pp). Murcia. Servicio de publicaciones de la Universidad de Murcia.

Navarro-Blasco, I., Duran, A., Sirera, R., Fernández, J.M. y Alvarez, J.I., 2013. Solidification/stabilization of toxic metals in calcium aluminate cement matrices. Journal of Hazardous Materials, 260, 89-103.

Nordstrom D.K. (1982). Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. In: Acid sulfate weathering. Soil Science Society of America. JA Kitrick, DS Fanning & LR Hossner, eds., Madison, WI, 37-56.

Norma UNE 7224:1975. “Aluminio y aleaciones de aluminio. Determinación espectrofotométrica del hierro”.

Norma UNE 83303:1984. “Ensayos de hormigón. Refrentado de probetas con mortero de azufre”.

Norma UNE EN 196-1:2005. “Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas”.

Norma UNE EN 932-1:97. “Ensayos para determinar las propiedades generales de los áridos. Parte 1: Métodos de muestreo”.

Norma UNE EN 933-2:1996. “Ensayo para determinar las propiedades geométricas de los áridos. Parte 2: Determinación de la granulometría de las partículas. Tamices de ensayo, tamaño nominal de las aberturas”.

Norma UNE EN 933-3:1997. “Ensayos para determinar las propiedades geométricas de los áridos. Parte 3: Determinación de la forma de las partículas. Índice de lajas”.

Norma UNE EN 933-5:1999. “Ensayos para determinar las propiedades geométricas de los áridos. Parte 5: Determinación del porcentaje de caras de fractura de las partículas de árido grueso”.

Norma UNE EN 933-8:2000. “Ensayos para determinar las propiedades geométricas de los áridos. Parte 8: Evaluación de los finos. Ensayo del equivalente de arena”.

Norma UNE EN 1015-11:2000. “Métodos de ensayo de los morteros para albañilería. Parte 11: Determinación de la resistencia a flexión y a compresión del mortero endurecido”.



Norma UNE EN 1097-2:1999. “Ensayos para determinar las propiedades mecánicas y físicas de los áridos. Parte 2: Métodos para la determinación de la resistencia a la fragmentación”.

Norma UNE EN 1097-6:2001. “Ensayos para determinar las propiedades mecánicas y físicas de los áridos. Parte 6: Determinación de la densidad de partículas y la absorción de agua”.

Norma UNE EN 1744-1:1999. “Ensayos para determinar las propiedades químicas de los áridos. Parte 1: Análisis químico”.

Norma UNE EN 12350-2:2006. “Ensayos de hormigón fresco. Parte 2: Ensayo de asentamiento”.

Norma UNE EN 12390-3:2002. “Ensayos de hormigón endurecido. Parte 3: Determinación de la resistencia a compresión de probetas”.

Norma UNE EN 12457-1:2002. “Caracterización de residuos. Lixiviación. Ensayo de conformidad para la lixiviación de residuos granulares y lodos. Parte 1: Ensayo por lotes de una etapa con una relación líquido-sólido de 2 l/kg para materiales con un alto contenido en sólidos y con un tamaño de partícula inferior a 4 mm (con o sin reducción de tamaño)”.

Norma UNE EN 12620:2009. “Áridos para hormigón”.

Norma UNE EN 13043:2003. “Áridos para mezclas bituminosas y tratamientos superficiales de carreteras, aeropuertos y otras zonas pavimentadas”.

Norma UNE EN 13139:2004. “Áridos para morteros”.

Norma UNE EN 13242:2003. “Áridos para capas granulares y capas tratadas con conglomerados hidráulicos para uso en capas estructurales de firmes.”.

Norma UNE EN ISO 7500-1:2006. “Materiales metálicos. Verificación de máquinas de ensayos uniaxiales estáticos. Parte 1: Máquinas de ensayo de tracción/compresión. Verificación y calibración del sistema de medida de fuerza. (ISO 7500-1: 2004)”.

Peyronnard, O. y Benzaazoua, M., 2012. Alternative by-product based binders for cemented mine backfill: Recipes optimization using Taguchi method. *Minerals Engineering*, 29, 28-38.

Qiao, X.C., Poon, C.S. y Cheeseman, C.R., 2007. Investigation into the stabilization/solidification performance of Portland cement through cement clinker phases. *Journal of Hazardous Materials*, 139, 238-243.

Peng, J.-F., Song, Y.-H., Yuan, P., Cui, X.-Y. y Qiu, G.-L., 2009a. The remediation of heavy metals contaminated sediment. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 633-640.



Pérez-Sirvent, C., García-Lorenzo, M.L., Martínez-Sánchez, M.J., Navarro, M.C., Marimón, J. y Bech, J., 2007. Metal-contaminated soil remediation by using sludges of the marble industry: Toxicological evaluation. *Environment International*, 33, 502-504.

Pérez-Sirvent, C., García-Lorenzo, M.L., Martínez-Sánchez, M.J., Molina-Ruiz, J., Marimón, J. y Navarro, M.C., 2011. Use of marble cutting sludges for remediating soils and sediments contaminated by heavy metals. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 30, 533-539.

Quevauviller, Ph., (2002). Quality control in speciation studies for environmental monitoring. En: *Chemical speciation in the environment*. (Eds.) Ure, A. M. y Davison, C. M. Blackwell Science. 132-158 pp.

Ram, L.C. y Mastro, R.E., 2014. Fly ash for soil amelioration: A review on the influence of ash blending with inorganic and organic amendments. *Earth-Science Reviews*, 128, 52-74.

Roy, A. y Eaton, H.C., 1992. Solidification/stabilization of a synthetic electroplating waste in lime-fly ash binder. *Cement and Concrete Research*, 22, 589-596.

Salomons, W. (1995). Environmental impact of metals derived from mining activities: Process, prediction, prevention; *Journal of Geochemical Exploration* 52, pp 5-23 Amsterdam.

Sastre, J., Sahuquillo, A., Vidal, M. y Rauret, G., (2002). Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction. *Analytica Chimica Acta*. 462: 59-72.

Shih, C.-J. y Lin, C.-F., 2003. Arsenic contaminated site at an abandoned copper smelter plant: waste characterization and solidification/stabilization treatment. *Chemosphere*, 53, 691-703.

Singer, P.C., Stumm, W., 1970. The solubility of ferrous iron in carbonate bearing waters. *J. Am. Water. Works Ass.* 62, 198-202.

Singh, T.S. y Pant, K.K., 2006. Solidification/stabilization of arsenic containing solid wastes using portland cement, fly ash and polymeric materials. *Journal of Hazardous Materials*, 131, 29-36.

Targan, Ş., Olgun, A., Erdogan, Y. y Sevinc, V., 2003. Influence of natural pozzolan, colemanite ore waste, bottom ash, and fly ash on the properties of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 33, 1175-1182.

Ure, A.M., Davidson, C.M., 1995. *Chemical speciation in the environment*. Blackie Academic & Professional. London



US EPA (United States Environmental Protection Agency), 2000b. Solidification/Stabilization Use at Superfund Sites. EPA 542-R-00-010. Disponible en (Junio 2014):

http://www.epa.gov/tio/download/remed/ss_sfund.pdf

Veiga del Baño, J.M., 2011. Análisis, reactividad y optimización de filler calizo como enmendante en suelos contaminados por metales pesados. Tesis Doctoral. Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología. Facultad de Química. Universidad de Murcia.

Voglar, G.E. y Leštan, D., 2010. Solidification/stabilization of metals contaminated industrial soil from former Zn smelter in Celje, Slovenia, using cement as a hydraulic binder. *Journal of Hazardous Materials*, 178, 926-933

Xiangguo, L.I., Chao, H., Yun, B.A.I., Baoguo, M.A., Guandong, W. y Hongbo, T., 2014. Stabilization/solidification on chromium (III) wastes by C3A and C3A hydrated matrix. *Journal of Hazardous Materials*. (DOI:10.1016/j.jhazmat.2014.01.002).

Yin, C.-Y., Mahmud, H.B. y Shaaban, M.G., 2006. Stabilization/solidification of lead-contaminated soil using cement and rice husk ash. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 1758-1764.

Wiles, C.C., Barth, E. y Percin, P., 1988. Status of Solidification/Stabilization in the United States and Factors Affecting its Use. In K. Wolf, W.J. Brink y F.J. Colon (eds.) *Contaminated Soil '88*. Springer Netherlands, 947-956.

Wilk, C. 2007. Principles and use of solidification/stabilization treatment for organic hazardous constituents in soil, sediment, and waste. *Waste Management '07 Conference*, 25 February-1 March 2007, Tucson, Arizona. 10pp

