



RED DESIR

MÁSTER INTERNACIONAL APROVECHAMIENTO SOSTENIBLE DE LOS RECURSOS MINERALES

TESIS DE MAESTRÍA

**“EVALUACIÓN DEL RIESGO AMBIENTAL POR
LIXIVIADO DE METALES EN RESIDUOS
MINEROS Y SUELOS EMPLEANDO CUATRO
MÉTODOS DE EXTRACCIÓN SECUENCIAL”**

Eliana Lizzeth Landauro Sotelo

Marzo 2008





RED DESIR

MÁSTER INTERNACIONAL APROVECHAMIENTO SOSTENIBLE DE LOS RECURSOS MINERALES

**Línea: “Análisis y Gestión Ambiental para la puesta
en Valor de los Recursos Minerales”.**

TESIS DE MAESTRÍA

**“EVALUACIÓN DEL RIESGO AMBIENTAL POR
LIXIVIADO DE METALES EN RESIDUOS
MINEROS Y SUELOS EMPLEANDO CUATRO
MÉTODOS DE EXTRACCIÓN SECUENCIAL”**

Eliana Lizzeth Landauro Sotelo

Marzo 2008





“EVALUACIÓN DEL RIESGO AMBIENTAL POR LIXIVIADO DE METALES EN RESIDUOS MINEROS Y SUELOS EMPLEANDO CUATRO MÉTODOS DE EXTRACCIÓN SECUENCIAL”

Memoria de la Tesis de Maestría para optar al Título de Master en “Aprovechamiento Sostenible de los Recursos Minerales”, impartido por la Red DESIR, presentado por la Ingeniera Eliana Lizzeth Landauro Sotelo

Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Director

Dr. Roberto Rodríguez Pacheco

Co-Director

Dra. Mónica Iglesias Junca

Tutor

Dr. José Antonio Espí

Marzo 2008

Lima – Perú



Red DESIR

Constituido el tribunal nombrado por el Coordinador Internacional del Programa de Máster Aprovechamiento Sostenible de los Recursos Minerales, el día __ de ____ del 2008

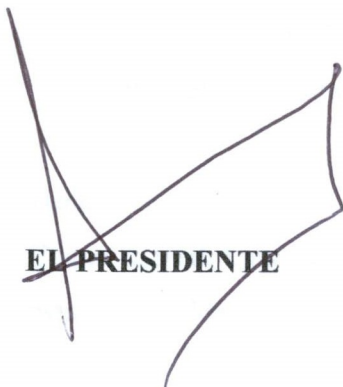
Presidente: SERGIO MORENO ZAZUETA

Vocal: HERNANDEZ CHIRIF RIVERA

:

Secretario: OSWALDO ADUVIRE

Realizado el acto de defensa y lectura de la Tesis de Maestría el día el día 22 de ABRIL de 2008



EL PRESIDENTE



LOS VOCALES



EL SECRETARIO

CURSO 2007-2008

**MÁSTER INTERNACIONAL
APROVECHAMIENTO SOSTENIBLE DE LOS RECURSOS
MINERALES**

Como director del Trabajo,

Autorizo la presentación de la Tesis de Maestría
**"EVALUACIÓN DEL RIESGO AMBIENTAL POR LIXIVIADO DE
METALES EN RESIDUOS MINEROS Y SUELOS EMPLEANDO
CUATRO MÉTODOS DE EXTRACCIÓN SECUENCIAL"**

Realizado por
Eliana Lizzeth Landauro Sotelo

Bajo mi dirección

Dr. Roberto Rodríguez Pacheco

y

Dra. Mónica Iglesias Junca



Firmado: **Prof. Roberto Rodríguez Pacheco**

Fecha: 31 de marzo 2008

AGRADECIMIENTOS

Al finalizar un trabajo tan arduo y lleno de dificultades como el desarrollo de una tesis, hubiese sido imposible de realizarlo sin la participación de personas e instituciones que han facilitado las cosas para que este trabajo llegue a un feliz término. Por ello, es para mí un verdadero placer utilizar este espacio para ser justa y consecuente con ellas, expresándoles mis agradecimientos.

Mi agradecimiento al Programa Internacional de Maestría “Aprovechamiento Sostenible de los Recursos Minerales” puesto en marcha por la Red DESIR y, por supuesto a sus directores: los Doctores Ricardo Castroviejo y José Antonio Espí, quienes a través de su coordinación y enseñanzas; lograron contribuir al cambio de actitud sobre el Desarrollo Sostenible a través del aprovechamiento responsable de los Recursos Minerales, de la investigación y la puesta en valor de los mismos.

Agradezco también a las entidades financieras quienes través de sus proyectos de investigación, me han facilitado siempre los medios suficientes para llevar a cabo todas las actividades propuestas durante el desarrollo de esta tesis.

Debo agradecer de manera especial y sincera al Dr. Roberto Rodríguez Pacheco por aceptarme para realizar esta tesis bajo su dirección. Su apoyo y confianza en mi trabajo y su capacidad para guiar mis ideas han sido un aporte invaluable, siempre enmarcadas en su orientación y rigurosidad, han sido la clave del buen trabajo que hemos realizado juntos, el cual no se puede concebir sin su siempre oportuna participación.

A mi Co-directora la Dra. Mónica Iglesias Junca, por su importante aporte y participación activa en el desarrollo de esta tesis; quien a pesar de otras muchas ocupaciones y dificultades se comprometió y trabajó intensamente para sacar esta tesis adelante

A la Universidad de Girona por la disposición de sus laboratorios, así como a la Dra. Victoria Salvado Jefa del Departamento de Química Analítica de la Universidad de

Girona, la Dra. Manuela Hidalgo y todas las colaboradoras del Departamento de Química Analítica, quienes dieron muestra de su amabilidad y disponibilidad durante mi estancia en su grupo, de las cuales tuve todo el soporte profesional para alcanzar los objetivos perseguidos. Muchas gracias por permitirme vivir una experiencia tan importante para mi formación

A mis amigos, que con una sonrisa, una frase amable o una simple broma supieron alentarme para seguir adelante.

DEDICATORIA

*A Dios por ser mi mejor amigo, mi fortaleza
por darme todo lo que tengo y no dejarme caer nunca.*

*A mis padres Reynaldo y Tecla por su
comprensión y ayuda en momentos malos y malos
malos. Me han enseñado a encarar las adversidades
sin perder nunca la dignidad ni desfallecer en el
intento. Me han dado todo lo que soy como persona
mis valores mis principios mi perseverancia y mi
empeño y todo ello con una gran dosis de amor y sin
pedir nunca nada a cambio..... Ellos siempre son
una verdadera e inagotable fuente de inspiración*

*A mis hermanos Héctor y Jessenia por ser y
estar por compartir el espacio y los momentos
significativos de mi vida*

*A Cris por aparecer en mi vida por
enseñarme y aprender conmigo por su amor y su
paciencia*

..... ELLIANA

FINANCIACIÓN DE LA TESIS

Esta Tesis se ha desarrollado dentro del marco de dos proyectos de investigación y un proyecto docente. Los dos proyectos de investigación que se mencionan a continuación han estado financiados por la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología del Ministerio de Educación y Ciencia de España. Mientras que el proyecto docente esta financiado por la Comunidad Económica Europea y la RED DESIR.

Título de los proyectos

1. Desarrollos de procesos químicos de separación para la caracterización y remedio de sistemas contaminados. Entidad financiadora: Ministerio de Educación y Ciencia (MEC). Referencia de la concesión: CTQ2005-09430-C05-3/PPQ. Investigadora principal: Dra. Victoria Salvado. Universidad de Girona (UdG).
2. Mineralogía y geoquímica de Ni, Co y elementos del grupo del platino (EGP) en lateritas niquelíferas. Entidad financiadora: Ministerio de Educación y Ciencia (MEC). Referencia de la concesión: CGL2006-07384/BET. Investigador principal: Dr. Joaquín Antonio Proenza Fernández, Universidad de Barcelona (UB).
3. Aprovechamiento sostenible de los recursos minerales. Unión Europea. Referencia de la concesión: AML-B7-311-97-0666-II-0459-SA. Investigador principal: Dr. Ricardo Castroviejo. Universidad Politécnica de Madrid (UPM).

Beca

Eliana Lizzeth Landauro Sotelo ha disfrutado de una beca ALFA, para el desarrollo de los estudios del Master.

RESUMEN

El objetivo fundamental de este trabajo es la evaluación del riesgo ambiental por lixiviado de metales (As, Cr, Cd, Co, Ni, Pb, Zn, Mn, Fe) en residuos mineros y suelos empleando cuatro métodos de extracción secuencial (ES): I) *Toxicity Characteristic Leaching Procedure, Method 1311 US-EPA*, II) *el BCR de la Unión Europea*, III) *la Norma alemana DIN 38414-S4* y IV) *Secuencia de extracción con 8 pasos*. Se han estudiado 14 muestras de 4 países (Cuba, España, Perú y República Dominicana). De acuerdo a los resultados las dos muestras de residuos de flotación de España y Perú se clasifican como muy peligrosas y tóxicas para el medio ambiente. Los estériles y suelos de Cuba y República Dominicana como residuos inertes. Los metales presentes en los lixiviados se encuentran en diferentes formas geoquímicas: solubles en agua, intercambiables, asociados a carbonatos, manganesos, materia orgánica y óxidos e hidróxidos de hierro. Los resultados de los lixiviados con agua son coherentes con la mineralogía y las concentraciones de metales en las aguas subterráneas. Los resultados obtenidos con el uso de cuatro métodos de ES son coherentes llegando a conclusiones similares.

Palabras claves: Evaluación de riesgo ambiental; residuos mineros y suelos; Métodos de extracción secuencial

ABSTRACT

The main aim of this study is to assess the environmental risk due to leachability of metals (As, Cr, Cd, Co, Ni, Pb, Zn, Mn, Fe) in mining waste and soils using four sequential extraction methods (SE): I) Toxicity Characteristic Leaching Procedure, US - EPA Method 1311, II) the BCR of the European Union, III) the German Standard DIN 38414-S4 and IV) Multiple SE with 8 steps. 14 samples of 4 countries (Cuba, the Dominican Republic, Peru and Spain) have been studied. According to the results, those two samples of floating waste from Spain and Peru are classified as highly dangerous and toxic for the environment. Sterile minerals and soils of Cuba and the Dominican Republic are inert waste. Metals present in the leachate were found in different geochemical forms: soluble in water, interchangeable, associated with carbonates, manganese, organic matter and iron oxides and hydroxides. The results of leachate with water are consistent with the mineralogy and the concentrations of metals in groundwater. The results obtained by the use of four SE methods are also consistent, reaching similar conclusions.

Keywords: Environmental risk; Mining waste and soils; Sequential extraction methods

INDICE GENERAL

INDICE GENERAL	i
RESUMEN	ix
CAPITULO I. INTRODUCCION	
1.1. Introducción.....	01
1.2. Estado del arte.....	03
1.3. Planteamiento del problema.....	04
1.4. Objetivos.....	05
1.5. Selección del material y áreas de estudio.....	07
1.6. Definición de residuos.....	08
1.7. Principales tipos de residuos en la actividad minero-metalúrgica.....	10
1.7.1. Estériles.....	11
1.7.2. Relaves, colas ó desechos.....	11
1.8. Metales pesados.....	12
1.8.1. Fuentes contaminantes de metales pesados.....	14
1.8.2. Toxicidad de los metales pesados.....	16
1.8.3. Movilidad y biodisponibilidad.....	17
CAPITULO II. LAS SECUENCIAS DE EXTRACCIÓN	
2.1. Extracción secuencial.....	27
2.1.1. Extracción simple (utilización de un único agente extractante selectivo)....	28
2.1.2. Norma DIN 38414-S4.....	29
2.1.3. Esquemas de extracción secuencial múltiples (EESM).....	31
2.1.4. BCR. European Community Bureau of Reference.....	34
2.1.5. TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) Method 1311 (US-EPA)	37
2.1.6. AVS (Acid Volatile Sulfides) EPA-821-R-91-100.....	40
2.2. Especiación química (EQ).....	41
2.1.1. Especiación.....	41
2.3. Fracción química.....	45
2.3.1. Fracción soluble (FSA).....	46
2.3.2. Fracción intercambiable (FINT).....	47
2.3.3. Fracción asociada a los carbonatos (FAC).....	48
2.3.4. Fracción asociada a los óxidos de Fe y Mn (FAOFeMn).....	49
2.3.5. Fracción asociada a la materia orgánica y sulfuros (FAMOS)....	53
2.3.6. Fracción residual (FR).....	55
Capitulo III. ÁREAS DE MUESTREO	
3.1. España.....	58
3.2. Perú.....	63
3.3. Cuba.....	69
3.4. Republica Dominicana.....	79
CAPITULO IV. MÉTODOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES	
4.1. Preparación de las muestras.....	89
4.1.1. Pretratamiento y conservación de muestras.....	89
4.1.2. Caracterización de las muestras.....	90
4.1.2.1. Determinación del pH.....	90
4.1.2.2. Determinación de la conductividad.....	90

4.2. Secuencias de extracción. Ensayos de laboratorio.....	90
4.2.1. Extracción secuencial múltiple.....	91
4.2.1.1. Reactivos utilizados.....	91
4.2.1.2. Disoluciones.....	92
4.2.1.3. Procedimientos a seguir.....	92
4.2.2. BCR.....	97
4.2.2.1. Reactivos utilizados	97
4.2.2.2. Disoluciones.....	97
4.2.2.3. Procedimiento experimental.....	98
4.2.3. TCLP (US-EPA).....	101
4.2.3.1. Reactivos.....	101
4.2.3.2. Disolución.....	101
4.2.3.3. Procedimiento experimental.....	101
4.2.4. DIN 3841-S4.....	103
4.2.4.1. Reactivos.....	103
4.2.4.2. Procedimiento experimental.....	103
4.3. Equipos de ensayo y determinaciones analíticas.....	104
4.3.1. Instrumentación utilizada.....	104
4.3.2. Técnicas analíticas utilizadas para la determinación de los metales de interés.....	107
4.3.2.1. Espectrofotometría de emisión atómica por plasma acoplado Inductivamente (ICP-OES).....	108
4.3.2.2. Espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).....	109
4.3.2.3. Horno microondas.....	112
4.3.3. Preparación de patrones.....	114
4.4. Trabajo de gabinete.....	115
4.4.1. Soporte informático.....	115
CAPITULO 5. RESULTADOS	
5.1. Características físicas y químicas de las muestras.....	115
5.1.1. Medidas del pH.....	117
5.1.2. Conductividad eléctrica.....	117
5.1.3. Granulometría.....	118
5.2. Norma DIN. Secuencia de extracción simple.....	118
5.3. Método BCR.....	120
5.3.1. Cuba (muestra M-1).....	120
5.3.2. Republica Dominicana (muestra A-1).....	122
5.3.3. Cartagena España.....	123
5.3.4. Perú.....	124
5.3.5. Factor de concentración (Cf).....	125
5.4. Método TCLP.....	126
5.5. Secuencia de extracción múltiple.....	129
5.5.1. Perfil de los suelos lateríticos de Cuba.....	129
5.5.2. Perfil de los suelos lateríticos de República Dominicana.....	138
CAPITULO VI. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	
6.1. Conclusiones.....	147

6.2. Recomendaciones.....	150
REFERENCIA BIBLIOGRAFICA	152

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1.1. Evolución del uso de las secuencias de extracción en las investigaciones a nivel mundial.....	04
Figura 1.2. Ubicación de los países en los cuales se han tomado muestras para la realización del estudio.....	08
Figura 1.3. Representación esquemática del perfil de una corta de material calcáreo encajado en rocas filitas y cuarcitas estériles.	11
Figura 1.4. Diagrama de flujo del destino de los minerales una vez extraídos de la corteza de la tierra, tienen como final el depositarse y/o almacenarse en la superficie de la tierra ya sea en los suelos, sedimentos, vertederos, los cuales van hacer portadores de contaminación ambiental.....	14
Figura 1.5. Diagrama de flujo con las vías en que se produce la movilidad de metales pesados en suelos.....	18
Figura 2.1. Relación entre la movilidad de los metales en las distintas fases y la fuerza extractante de los reactivos comúnmente empleados en los SES. (Villar <i>et al.</i> , 2001).....	28
Figura 2.2. Procedimiento experimental del test de lixiviación DIN 38414-S4.....	30
Figura 2.3. Esquema de extracción secuencial en tres etapas (BCR).....	38
Figura 2.4a. Elección del agente extractante adecuado según el pH del residuo estudiado (TCLP).....	39
Figura 2.4b. Procedimiento experimental del test de lixiviación TCLP (US-EPA).....	39
Figura 2.5. Procedimiento experimental para la determinación de los sulfuros volátiles (AVS) y los metales extraídos simultáneamente (SEM).....	41
Figura 2.6. El ¿Por qué?, ¿Qué?, ¿Dónde? y ¿Cómo?; de la especiación elemental.....	42
Figura 2.7. Esquema de los acoplamientos de técnicas utilizadas en especiación elemental.....	44
Figura 3.1. Situación geográfica del área Sierra Minera de Cartagena La Unión, Murcia, España.....	59
Figura 3.2. Mapa geológico del área de estudio (Robles-Arenas <i>et al.</i> 2006).....	59
Figura 3.3. Distribución espacial de los diferentes tipos de residuos, existentes en la sierra minera de Cartagena la Unión (Robles Arena <i>et al.</i> , 2006).....	60
Figura 3.4. Mapa piezométrico de la Sierra Minera de Cartagena La Unión (Robles-Arena <i>et al.</i> , 2006).	62
Figura 3.5. Ubicación geográfica del área de la cuenca alta del Río Santa.....	64
Figura 3.6. En la parte superior se aprecian las grietas de desecación en forma de mosaico donde la separación entre las grietas está rellenas de los productos de meteorización debido a los procesos geoquímicas a que están sometidos los residuos en las balsas. En la parte inferior diferentes imágenes del depósito y la erosión en cárcavas visible en sus taludes.....	68
Figura 3.7. Ubicación geográfica y mapa geológico de la zona norte de Cuba Oriental donde se encuentran los yacimientos lateríticos de Ni.....	70
Figure. 3.8. Representación esquemática del perfil del yacimiento Punta Gorda y los puntos de localización de las muestras estudiadas (Galí <i>et al.</i> , 2006; 2007).....	71

Figure 3.9. Por ciento en peso de las principales fases minerales presentes en el corte laterítico del yacimiento Punta Gorda (Galí et al., 2007).....	71
Figura 3.10. Esquema de las unidades acuíferas de un sector del municipio de Moa marcado en la Figura 6.A. 1-Presas de residuos, 2- Acuífero aluvial, 3-Barrera coralina, 4- Área de afloramiento de lateritas, 5- Acuífero rocas ultramáficas, 6- Nivel del agua y 7- Dirección del flujo subterráneo (Rodríguez, 2002).....	75
Figura 3.11. Mapa piezométrico de un sector del municipio de Moa (INRH, 1983).	77
Figura 3.12. Oscilaciones piezométricas para el año 1987 en el acuífero de las rocas ultramáficas. Pozo 86 en ultramáficas y pozo 63 lateritas (Trutie, 1988)......	77
Figura 3.13. A) Localización geográfica y mapa geológico simplificado de la parte central del cuerpo de peridotitas de Loma Caribe (modificado de Bowin 1966; Escuder-Viruet et al. 2002). B) Mapa geológico esquemático de la parte central-sur del cuerpo de peridotitas Loma Caribe, en el mismo se muestra la localización de Loma Peguera (Proenza et al., 2007, modificado de Haldemann et al. 1979).....	81
Figura 3.14. Foto del perfil laterítico Loma Peguera. Republica Dominicana.....	85
Figura 3.15. Zonas del perfil laterítico Loma Peguera. Republica Dominicana. De este perfil se han estudiado muestras de los horizontes a, b, c y D. En el se pueden ver los rangos en la composición de los principales elementos expresados por ciento en peso....	86
Figura 3.16. Distribución en por ciento en peso de los principales elementos que componen el corte laterítico muestreado para el estudio.....	87
Figura 4.1. Reactivos utilizados.....	92
Figura 4.2. Diagrama de flujo del procedimiento experimental del BCR.....	100
Figura 4.3a. Diagrama de flujo de la elección del agente extractante según el pH del residuo.....	102
Figura 4.3b. Diagrama de flujo del ensayo TCLP.....	103
Figura 4.4. Diagrama de flujo del ensayo de la norma DIN.....	104
Figura 4.5. Algunos instrumentos utilizados: (a) pHmetro; (b) Conductímetro portátil; (c) termostático; (d) Agitador rotatorio; (e) Centrífuga; (f) Balanza de precisión; (g) Micropipetas.....	106
Figura 4.6. Representación del ICP-MS empleado en este estudio.....	110
Figura 4.7. Horno microondas Millestone con su respectivo controlador de temperatura y presión.....	113
Figura 4.8. Esquema de los componentes de un contenedor de reacción de PTFE para microondas analítico.....	113
Figura 5.1. Comparación entre los valores límites para clasificar los residuos de acuerdo a los parámetros establecidos y los resultados de las cuatro muestras a las que se le ha realizado el ensayo de lixiviado establecido por la norma DIN. C.I residuos inertes, C.II: residuos peligrosos, C.III: residuos muy peligrosos.....	120
Figura 5.2. Distribución en por ciento de las cuatro fracciones de los nueve metales analizados en la muestras de Cartagena España.....	121
Figura 5.3. Distribución en por ciento de las cuatro fracciones de los nueve metales analizados en las muestras de Cartagena España.....	122
Figura 5.4. Distribución en por ciento de las cuatro fracciones de los nueve metales analizados en las muestras de Cartagena España.....	123
Figura 5.5. Distribución en por ciento de las cuatro fracciones de los nueve metales analizados en las muestras de residuo de flotación de la Cancha de relaves Chahuapampa en la cuenca alta del Río Santa- Perú.	124
Figura 5.6. Factores de concentración para los nueve metales estudiados en cuatro muestras pertenecientes a Cuba (M1), República Dominicana (A1), Perú (MP-6) y España (ME-8).....	126

Figura 5.7. Comparación entre la concentración de los metales en el extracto y los valores límites de contaminación permitidos (LCP).....	128
Figura 5.8. Masa lixiviada en cada uno de los nueve metales estudiados en las dos muestras de residuos y dos de suelos estudiados.....	129
Figura 5.9. Masa de metal lixiviada en la fracción asociada a los elementos solubles en agua del perfil del yacimiento de níquel en los suelos laterítico de Cuba.....	130
Figura 5.10. Masa de metal lixiviada en la fracción intercambiable del perfil del yacimiento de níquel en los suelos laterítico de Cuba.....	131
Figura 5.11. Masa de metal lixiviada en la fracción adsorbida a las partículas sólidas del perfil del yacimiento de níquel en los suelos laterítico de Cuba.....	132
Figura 5.12. Masa de metal lixiviada en la fracción del manganeso fácilmente reducible del perfil del yacimiento de níquel en los suelos laterítico de Cuba.....	133
Figura 5.13. Masa de metal lixiviada en la fracción asociada a los carbonatos del perfil del yacimiento de níquel en los suelos laterítico de Cuba.....	134
Figura 5.14. Masa de metal lixiviada asociada a la materia orgánica del perfil del yacimiento de níquel en los suelos laterítico de Cuba.....	134
Figura 5.15. Masa de metal lixiviada en la fracción asociada a los óxidos de Fe y Al residual del perfil del yacimiento de níquel en los suelos laterítico de Cuba.....	137
Figura 5.16. Masa de metal lixiviada en la fracción residual del perfil del yacimiento de níquel en los suelos laterítico de Cuba.....	138
Figura 5.17. Masa de metal lixiviada en la fracción asociada a los elementos solubles en agua del perfil del yacimiento de níquel de Republica Dominicana.....	138
Figura 5.18. Masa de metal lixiviada en la fracción intercambiable de los elementos estudiados en el perfil del yacimiento de níquel de República Dominicana.....	139
Figura 5.19. Masa de metal lixiviada en la fracción adsorbida de los elementos estudiados en el perfil del yacimiento de níquel de Republica Dominicana.....	140
Figura 5.20. Masa de metal lixiviada en la fracción asociada al manganeso fácilmente reducible de los elementos estudiados en el perfil del yacimiento de níquel de Republica Dominicana.....	141
Figura 5.21. Masa de metal lixiviada en la fracción asociada a los carbonatos de los elementos estudiados en el perfil del yacimiento de níquel de Republica Dominicana.....	142
Figura 5.22. Masa de metal lixiviada en la fracción asociada a la materia orgánica de los elementos estudiados en el perfil del yacimiento de níquel de Republica Dominicana.....	142
Figura 5.23. Masa de metal lixiviada en la fracción asociada a los óxidos de hierro y aluminio de los elementos estudiados en el perfil del yacimiento de níquel de Republica Dominicana.....	143
Figura 5.24. Masa de metal lixiviada en la fracción residual de los elementos estudiados en el perfil del yacimiento de níquel de Republica Dominicana.....	143

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1.1. Clasificación de los residuos y componentes principales de los mismos (Orozco et al., 2003).....	09
Tabla 1.2. Tipos de residuos más comunes generados por un combinado minero-metalúrgico (Rodríguez; García, 2006).....	10
Tabla 1.3. Concentraciones medias de As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn observadas en matrices ambientales de origen geológico µg/kg. (Cannon et al., 1978; Polemio <i>et al.</i> , 1982).....	15
Tabla 1.4. Actividades industriales y comerciales que pueden generar problemas de suelos contaminados (Fostner; 1998).....	16
Tabla 1.5. Fuentes de contaminación antropogénica de suelos y sedimentos (Fergusson, 1990; Patterson <i>et al.</i> , 1987).....	16
Tabla 1.6. Intervalos de pH establecidos por el USDA (Departamento de agricultura de los Estados Unidos, 1971).....	20
Tabla 1.7. Grado de movilidad de diferentes metales pesados bajo diferentes condiciones medioambientales. (Kabata, 2001).....	23
Tabla 2.1. Procesos de extracción simple más utilizados y sus principales aplicaciones (Rauret, 1998; Houba et al., 1996).....	29
Tabla 2.2. Criterios de aceptación sobre la concentración de metales en el efluente de la norma DIN 3814-S4.....	31
Tabla 2.3. Algunos esquemas de extracción secuencial usados en el periodo entre 1973 y 2000.....	33
Tabla 2.4. Comparación entre el procedimiento de Tessier y la revisión del BCR	35
Tabla 2.5. Concentraciones máximas permitidas para determinados metales en los extractos obtenidos con el test de lixiviación TCLP.....	39
Tabla 2.6. Reactivos comúnmente utilizados para la extracción de metales asociados a la fracción intercambiable.....	48
Tabla 2.7. Reactivos comúnmente empleados para la extracción de metales asociados a la fracción de los carbonatos.....	48
Tabla 2.8. Reactivos comúnmente empleados para la extracción de metales asociados a óxidos de Fe y Mn.....	51
Tabla 2.9. Reactivos comúnmente empleados para la extracción de metales asociados a la materia orgánica.....	54

Tabla 2.10. Reactivos comúnmente empleados para la extracción de metales asociados a la fracción residual.....	56
Tabla 3.1. Composición mineralógica de los residuos de flotación existente en la Sierra minera de Cartagena la Unión (García, 2004).....	61
Tabla 3.2. Rangos de variación de las diferentes propiedades físico-químicas del agua subterránea: valor medio (Med), valor mínimo (Min), valor máximo (Max), desviación típica (DT) y valores paramétricos (v. p.), niveles máximos marcados por cada normativa, * española (R. D. 140/2003) y ** europea (98/83/CE). ⁽¹⁾ R. D. 1423/1982; ⁽²⁾ R. D. 1138/1990.....	63
Tabla 3.3. Rango de valores máximos y mínimos de la composición mineralógica predominante de las muestras de residuos determinada por difracción de Rx sobre 5 muestras de residuos por presa. Todos los valores están en % en peso. La T significa que el metal se detecta pero no se puede cuantificar por lo que se dice que esta en forma de trazas. MSC: Muestra Superficie Chahuapampa, MFC: Muestra Fresca Chahuapampa, MST: Muestra Superficie Ticapampa y MFT: Muestra fresca Ticapampa (Estupiñán, 2006).....	69
Tabla 3.4. Resultado del análisis de metales y sulfatos disueltos en las aguas de lixiviado de la presa ó cancha de relaves estudiada. LPV: límites máximos permitido para el vertido de efluentes mineros Resolución Ministerial N° 011-96-EM/VMM. Ministerio de Energía y Minas del Perú.....	69
Tabla 3.5. Tanto por ciento en peso de las fases identificadas mediante DRX (Galí et al. 2006).....	72
Tabla 3.6. Características estructurales y físicas de la goethita, y superficie específica estimada (Galí et al., 2006).....	74
Tabla 3.7. Principales características físicas y químicas de las aguas de las rocas ultramáficas (Rodríguez, 2002). Los valores son la media de 14 análisis.....	79
Tabla 3.8. Principales características físicas y químicas de las aguas de las rocas ultramáficas Los valores son la media de 9 muestras. Los valores con el signo menor que significa que su concentración esta por debajo del limite de detección (muestras analizadas en esta tesis).....	82
Tabla 3.9. Composición química por zonas del perfil laterítico de Republica Dominicana.....	83
Tabla 4.1. Muestras de sólidos utilizadas en el estudio.....	90
Tabla 4.2. Procedimiento de extracción secuencial en 8 fases. Condiciones experimentales modificadas de (Ma y Uren, 1995).....	92
Tabla 4.3. Parámetros instrumentales.....	109
Tabla 4.4. Longitudes de onda.....	109
Tabla 4.5. Comparación entre la técnica de ICP-OES y ICP-MS.....	112
Tabla 4.6. Relación de los diferentes patrones utilizados.....	115
Tabla 5.1. Valores de pH y conductividad eléctrica (CE) medidos en las muestras del perfil de suelo laterítico de Cuba. Ratio de la solución 1:5. La clasificación del pH es de acuerdo al Departamento de agricultura de los Estados Unidos, 1971).....	117
Tabla 5.2. Criterios para la clasificación de los residuos en función de la concentración de los diferentes elementos en el lixiviado de la aplicación de la norma DIN 3814-S4 sobre una muestra de residuo sólido. C.I residuos inertes, C.II: residuos peligrosos, C.III: residuos muy peligrosos. Los valores en Blanco no fueron medidos.....	119
Tabla 5.3. Característica de la capa impermeable en el fondo de los vertederos (directiva Europea 1999/31/CE).....	120

Tabla 5.4. Valores medios del factor de concentración (C_f) para los nueve metales estudiados en las cuatro muestras.....	126
Tabla 5.5. Concentración de los metales en los extractos y los niveles de contaminación permitido (NCP) por la USEPA y los valores del “Nacional Iterine Primery Drinking Water Standards” para aguas de consumo humano.....	127
Tabal 5.6. Resultado de la secuencia de extracción Secuencial Múltiple. Perfil del Yacimiento Punta Gorda (suelos lateríticos) Cuba. Valores medios de $n=3$	135
Tabla 5.7. Valores de pH para los que la carga de las partículas sólidas de diferentes minerales es igual a cero (potencial zeta y en la literatura anglosajona points of zero charge). Superficie específica (Rodríguez 2002).....	140
Tabal 5.8. Resultado de la secuencia de extracción Secuencial Múltiple. Perfil del Yacimiento Loma Peguera (suelos lateríticos) República Dominicana. Valores medios de $n=3$	144

CAPITULO I

INTRODUCCION



1.1. Introducción

La actividad minera y metalúrgica causa considerables cambios en el medio ambiente: degradación de la tierra y sus ecosistemas asociados a los suelos, bosque, las masas de agua y el aire. La magnitud de la degradación ambiental depende de la tecnología usada y de las prácticas de gestión ambiental, como señala (Warhurst; 1994) *“Hay tecnología y prácticas que son más degradadoras que otras”*.

De manera más general, la actividad minera al ocuparse de extraer materiales formados y acumulados en depósitos por la naturaleza durante millones de años, que se encuentran bajo sistemas de equilibrio ecológico, rompe este equilibrio desencadenando una serie de efectos que dañan el ambiente, en diversos grados. De los problemas ambientales generados por las actividades mineras los dos más importantes son la contaminación de las masas de aguas continentales y la eliminación y contaminación de los suelos existentes en su área de actuación y radio de influencia. La contaminación de las masas de agua continentales es debido al drenaje ácido de minas, la infiltración de efluentes y lixiviados del proceso metalúrgico y la contaminación resultado de la erosión de los residuos y suelos deforestados por esta actividad.

Las actividades mineras generan grandes cantidades de residuos sólidos, de los cuales los más importantes en términos de volumen son los estériles y desechos mineros. Otros residuos sólidos en la industria minera son resultantes de pérdidas del proceso (como los productos de derrames en las plantas de beneficio), residuos de las etapas posteriores al procesamiento de los minerales tales como escorias de fundición, embalajes de diversos tipos, chatarras, basura de oficinas, laboratorios y talleres, residuos domésticos proveniente de comedores y alojamientos o villas residenciales, y otros tipos de residuos diferentes, desde tubos fluorescentes hasta escombros de construcción. Todos estos residuos deben ser manipulados y tratados en forma adecuada desde la generación hasta su destino final.

Generalmente, en los procesos de beneficio del mineral se extrae la mayor parte de su elevado contenido natural en metales pesados, y por tanto en los

diferentes residuos generados las concentraciones de metales son substancialmente inferiores a la del material original.

No obstante, aunque los metales se encuentran en el medio a concentraciones extremadamente bajas, cuando se superan unos determinados límites pueden llegar a ser tóxicos debido a su gran persistencia (a diferencia de la mayoría de compuestos orgánicos) y a la tendencia de acumularse en los sistemas biológicos, promoviendo una gran peligrosidad para la vida humana y el ambiente en general. Su persistencia en el ambiente está relacionada con su escasa capacidad para degradarse química y biológicamente, sólo sufren alteraciones que en algunos casos tienen como resultado la formación de especies más tóxicas para el medio. Este es el caso de los minerales que se encuentran en forma de sulfuros en el material original (galena, esfalerita, pirita, entre otros) que pueden oxidarse ante la presencia de oxígeno y agua y dar lugar a unas especies metálicas más móviles (sulfatos metálicos) que facilitaran la introducción de los metales en el medio y, por tanto, a la posible contaminación de la zona donde se ha realizado la deposición del residuo (Taylor et al., 1992; Clark et al., 2001).

Por este motivo, uno de los parámetros de caracterización de los residuos minero-metalúrgicos va a ser, además de la determinación del contenido de metal total, el estudio de la movilidad potencial del mismo que nos determinará su transferencia al medio y su posible peligrosidad. La movilidad de los metales en el medio depende en gran parte de las formas químicas específicas en que este se encuentre. No obstante, en general, la determinación de las especies químicas en matrices sólidas es difícil ya que se requiere en muchos casos de la utilización de técnicas muy sofisticadas que requieren un período largo de análisis y no siempre son aplicables en análisis de rutina debido a su elevado costo económico (Szpunar et al., 1999).

En la práctica, en los estudios ambientales, frecuentemente se utilizan los denominados "procesos de extracción simple y/o secuencial" que permiten discernir entre las diferentes fases en que se encuentra el metal en la matriz sólida de la muestra analizada (fracción de metal biodisponible, fracción unida a óxidos, materia orgánica..., etc.), información que en muchos casos es suficiente para

predecir la movilidad de los metales a efectos ambientales (Keon et al., 2001; Maíz et al., 1997; Murphy et al., 2000).

1.2. Estado del arte

El comportamiento ambiental de los elementos potencialmente tóxicos (EPTs) depende de manera crítica de la forma que se produzcan (Ure; Davidson, 2002). La manera en que un elemento se une a los componentes sólidos del ambiente, tales como los suelos, sedimentos, residuos, etc. influye en la movilidad, la biodisponibilidad y la toxicidad de los elementos a los organismos vivos. En consecuencia, hay un interés considerable en mejorar el conocimiento de como y en que forma se encuentran los elementos tóxicos en la fase de las asociaciones naturales y sistema contaminados. Todo ello con el objetivo de poder establecer los mejores métodos de tratamiento y remediación.

La determinación directa de las formas químicas de los metales pesados en muestras ambientales, tales como los suelos, residuos, sedimentos, etc. se puede lograr por medio de diversas técnicas instrumentales. Aunque estas son de gran alcance, estas técnicas no están ampliamente disponibles en todos los países. Las técnicas existentes pueden ofrecer bajos límites de detección, lo que significa que pueden aplicarse a las muestras que presentan concentraciones de metales muy bajas.

Por lo tanto, a lo largo de las tres últimas décadas, debido al desarrollo de la tecnología y la posibilidad de medir bajas concentraciones de metales en el medio ambiente ha hecho que se produzca un aumento notable e interés en el uso de métodos indirectos tales como Extracción Química Secuencial ó Secuencias de Extracción (figura 1.1). Estos métodos se usan para conocer las formas químicas en que se pueden presentar los EPTs ó de interés para mejorar la calidad de los suelos, plantas, etc. Si se mira detenidamente la figura 1.1 se puede apreciar la existencia de un incremento exponencial del número de publicaciones científicas desarrolladas en los últimos años, con especial desarrollo en la última década.

La ES en esencia consiste en la aplicación sobre una matriz de manera escalonada de una serie de reactivos. El objetivo es subdividir el total de metales

contenidos en diferentes fracciones. La fuerza del tratamiento en general se incrementa a través de los pasos de los procedimientos, de las condiciones iniciales leves (por ejemplo, baños con agua, una solución de sal o ácido acético diluido) a la utilización de otras soluciones mucho más fuertes (por ejemplo, ácidos minerales calientes). Los EPTs se extraen en las primeras etapas del proceso. Por lo que, los elementos que más se liberan en estas fases iniciales son los que se une débilmente a la fase sólida y por ende son los que tienen mayor potencial de movilidad y por lo tanto son potenciales fuentes de contaminación para causar impactos ambientales, en comparación a los elementos que son liberados en los últimos pasos de la secuencia de extracción múltiples.

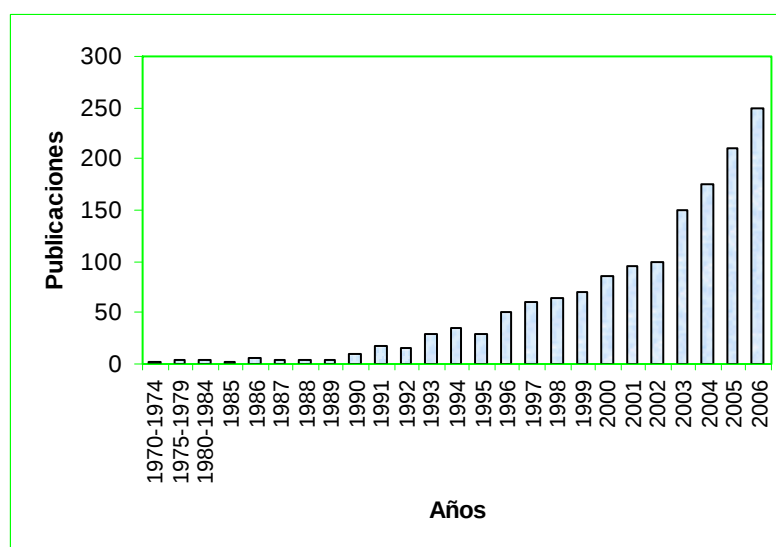


Figura 1.1. Evolución del uso de las Secuencias de Extracción en las investigaciones a nivel mundial.

1.3. Planteamiento del problema

A nivel mundial en las últimas 5 décadas, existe una transición de la minería subterránea (MS) a las minas a cielo abierto (MCA). Esta transición es debido al aumento de la demanda de recursos minerales. La MCA se desarrolla de forma masiva con unas dimensiones colosales. Su colosal tamaño es debido a la dimensión y los grandes cambios geomorfológicos (CG), el volumen de material sólido y de la energía necesaria para su movimiento. Los volúmenes de residuos sólidos que genera la gran minería supera con creces el total de los volúmenes de materiales que mueve la ingeniería civil y la de materiales de construcción en todo el mundo.

Considerando la situación de los residuos mineros en el continente Europeo, en marzo de 2006, la CE estableció la Directiva 2006/21/CE relativa a los residuos de la industria extractiva. Esta directiva debe de entrar en vigor en mayo del 2008. La misma esta dirigida a resolver la problemática ambiental del sector en cada uno de los estados miembros de la unión. A nivel mundial muchos países como EE.UU, Canadá, Australia, Perú, Brasil y Chile han creado directrices similares.

Sin embargo, a pesar de todas estas directivas existentes en diferentes países no existe una normativa común para realizar la evaluación del riesgo ambiental de los residuos de la industria minera y metalúrgica. Diferentes organismos y centros de investigación como el “European Community Bureau of Reference (BCR)”, actualmente Standards Measurement and Testing Programme (SM&T), la United States Environmental Protection Agency (EPA) y el Deutsches Institut für Normung (DIN) han desarrollado diferentes métodos que han tenido una gran aceptación a nivel de la comunidad científica internacional. Las metodologías más usadas son el TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure, Metodo 1311 US-EPA, el BCR de la Unión Europea y la Norma alemana DIN 38414-S4. Para los residuos que se caracterizan por estar en un medio anóxico o reductor se utilizan la metodología de los AVS (Acid Volatile Sulfides, norma EPA-821-R-91-10). Los resultados de estas normativas en ocasiones pueden no ser comparables, aunque su aplicación en muchos casos puede ser complementaria. Por esta razón en este trabajo nos planteamos los siguientes objetivos:

1.4. Objetivos

1. Evaluar el riesgo ambiental de los residuos minero-metalúrgicos y clasificarlos de acuerdo al riesgo ambiental (muy peligroso, peligroso e inerte). La clasificación se realiza de acuerdo a la concentración de los elementos tóxicos siguientes Cd, Cr, Pb, Zn, Fe, Mn, As, Ni y Co). En su lixiviado. El poder realizar la clasificación nos permite establecer las condiciones en que deben de ser almacenados, los posibles métodos de tratamiento ó restauración e incluso la posible reutilización de estos en el caso de comprobar que son residuos inertes.
2. Determinar forma o especie geoquímica en que se encuentran estos elementos tóxicos (Cd, Cr, Pb, Zn, Fe, Mn, As, Ni, Co) en las matrices de residuos y suelos estudiados. Nos permite determinar los posibles métodos de tratamiento o

neutralización a utilizar. En el caso de los yacimientos de Ni su conocimiento puede contribuir a mejorar la eficiencia del proceso metalúrgico y establecer las condiciones de vertido y almacenamiento de los estériles.

3. Realizar el análisis comparativo de los resultados de la concentración de (Cd, Cr, Pb, Zn, Fe, Mn, As, Ni, Co) en los lixiviados con agua obtenidos en el primer paso de la SEM realizada con las muestras de los perfiles de suelo laterítico con la concentración de estos metales detectadas en el agua subterránea en profundidad en la roca madre de estos dos perfiles de los yacimientos de níquel. También se realiza el mismo proceso comparativo con los residuos del proceso de flotación.

Para materializar el primer objetivo la clasificación se realiza en base a la concentración de elementos tóxicos en los lixiviados que generan los residuos al ser puesto en contacto con agua ó diferentes tipos de soluciones electrolíticas en función de la norma o procedimiento utilizado. Para la evaluación del riesgo y la clasificación se realiza un estudio experimentan que evalúa la disponibilidad ambiental de los metales pesados (Cd, Cr, Pb, Zn, Fe, Mn, As, Ni, Co) en residuos mineros y dos muestra de estériles, así como su pH y conductividad eléctrica (CE). Las muestras de residuos corresponden a lodos de flotación de España y Perú. Los estériles corresponden a dos perfiles de suelo lateríticos de dos yacimientos de Ni en Cuba y República Dominicana. El principal objetivo se logra con el empleando los tres procedimientos de extracción secuencial anteriormente citados (TCLP, DIN y BCR) y que serán descritos en detalle en el Capítulo II de antecedentes ó estado del arte y Capítulo IV métodos experimentales.

El segundo objetivo se cumple con la realización de una secuencia de extracción múltiple (SEM) en muestras de dos perfiles de suelos lateríticos de dos yacimientos de Ni de Cuba y Dominicana en la que están incluidas las dos muestras d estériles analizadas en el objetivo principal del trabajo. Estos yacimientos estudiados están en condiciones naturales, es decir, antes de ser procesado metalúrgicamente. Los resultados de esta SEM nos permitirán comparar los resultados de una de la parte superior que conforma el estéril ó residuo minero con los resultados de los tres procedimientos (TCLP, DIN y BCR) aplicados en el primer objetivo. Para ello se usan en diferentes pasos de la secuencia de extracción

múltiple los mismos reactivos extractantes que los empleados en diferentes fases de estos tres métodos.

Estos objetivos planteados nos permiten llegar al conocimiento de la composición y de las propiedades físico-químicas de cualquiera de los residuos o suelos utilizados, así como la clasificación del residuo o estéril en concreto. Esto es fundamental para realizar una correcta gestión de los mismos. Las operaciones desarrolladas para conseguir este conocimiento y la información proporcionada por las mismas es lo que se conoce como caracterización o identificación. Este estudio del residuo permite disponer de la información necesaria para catalogarlo de acuerdo con la normativa vigente y, en función de la misma, optar por el sistema de tratamiento y almacenamiento más adecuado.

1.5. Selección del material y áreas de estudio

Las áreas de estudio seleccionado responden a dos situaciones climáticas y mineras concretas. En el caso de los yacimientos de Ni de Cuba y Republica Dominicana representan un clima subtropical húmedo. La minería que se desarrolla en esta zona es activa y tienen en común que extraen los mismos elementos útiles el Ni y Co, aunque el contexto geológico del yacimiento es diferente.

Las muestras de residuo de Perú y España responde a yacimientos sulfurosos existentes en climas semiáridos y cuya minería ha sido abandonada sin ningún tipo de plan de restauración ambiental.

En el caso de todas las muestras de residuos y suelo hay un elemento similar que las identifica y es que todas presentan un pH superior a 5. Este aspecto se ha tenido en cuenta con el objeto de estudiar la influencia del agua sobre la capacidad de lixiviar de estas muestras, pues el pH de equilibrio en estado natural del agua de lluvia para estas zonas es superior a 5.5.



Figura 1.2. Ubicación de los países en los cuales se han tomado muestras para la realización del estudio.

En todas las zonas se dispone de datos químicos de las aguas subterráneas y en ocasiones de las superficiales. Conociendo la presencia de importantes concentraciones de metales en estas, nos dimos a la tarea de tratar de cuantificar la masa de metal que puede ser lixiviada y las posibles formas químicas o especies en que se pueden encontrar estos elementos contaminantes en el sólido. Para mayor información ver el capítulo III.

1.6. Definición de residuos

La gran variedad y cantidad de residuos generados hace que se recurra a clasificarlos para facilitar su estudio y optar por el sistema de gestión y tratamiento más adecuado de los mismos. Una amplia clasificación, basada en las actividades que los generan se recoge en la tabla 1.1. En la que también están reflejados los principales componentes de cada categoría (Orozco et al., 2003).

Tabla 1.1: Clasificación de los residuos y componentes principales de los mismos (Orozco et al., 2003).

Categoría principal	Clasificación	Componentes principales
Gaseosos	No contaminantes	Dióxido de carbono, nitrógeno, etc.
	Contaminantes	Gases clorados, monóxido de carbono, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, etc.
Líquidos	Industriales	Aguas de proceso
	Urbanos	Aguas residuales urbanas
	Energéticos	Aguas de refrigeración y de producción de energía
Depuración de aguas	Lodos	Sólidos, líquidos y pastosos
Sólidos urbanos	Domiciliarios	Materia orgánica, papeles, plásticos, metales, vidrios, etc.
	Voluminosos	Muebles, vehículos abandonados, etc.
	Viarios	Restos de limpieza diaria, zonas verdes, playas, etc.
	Inertes	Restos de pequeñas reparaciones y obras menores en viviendas
Industriales	Inertes	Cenizas, arenas, virutas metálicas, etc.
	Asimilables a urbanos	Plásticos, papeles, cartones, vidrios, etc.
	Peligrosos	Aceites industriales, cianuros, baños ácidos o alcalinos, baños de cromados, líquidos y lodos halogenados, etc.
Inertes	Construcción y reforma de viales	Tierras, rocas, restos de vegetales
Minero-metalúrgicos	Construcción en general	Tierras, escombros, etc.
	Estériles	Rocas, minerales, polvos
	Tratamiento de menas	Sólidos, lodos y líquidos
	Cultivos	Cereales, frutales, etc.
Agrícolas y pecuarios	Estiércol	Deyecciones de animales
	Purines	Deyecciones de animales
	Agrícolas industriales	Vinazas, alpechines, frutos secos, conservas
Forestales	Entresacas	Ramas, hojas, malezas
	Corte de madera	aserrín, virutas, ramas, hojas, cortezas
	Restos de incendios	Madera quemada
Hospitalarios	Asimilables a urbanos	Papeles, plásticos, restos de comida, envases de bebidas, etc.
Radiactivos	Sanitarios específicos	Agujas, ampollas, gasas, fármacos, jeringas, etc.
	Alta actividad	Neptunio-237, Plutonio-239, Americio-241, etc.
	Media y baja actividad	Estroncio-90, Cesio-137, Cobalto-60, etc.

La definición de residuo está hecha de distintas formas. En la C.E. (Comunidad Europea), en su directiva 75/442, especifica que se entenderá por residuo: “cualquier sustancia u objeto del cual se desprenda su poseedor o tenga obligación de desprenderse, en virtud de las disposiciones nacionales vigentes”.

Por su parte, la O.C.D.E. (Organización para la Cooperación y el Desarrollo de Europa) los define como: “aquellas materias generadas en las actividades de producción y consumo que no han alcanzado un valor económico en el contexto en que fueron producidas, debido tanto a la inexistencia de tecnología adecuada para

su aprovechamiento, como a la inexistencia de mercado para los productos recuperados”.

Residuo peligroso

“Se refiere a cualquier desecho, excepto residuo radiactivo, considerado como peligroso o definido legalmente como peligroso en el país donde está ubicado o a través del cual es transportado, debido al riesgo potencial al ser humano o al ambiente que puede resultar de un accidente o de un transporte o disposición inadecuados”.

1.7. Principales tipos de residuos en la actividad minero-metalúrgica

La actividad minero-metalúrgica genera una gran variedad de residuos. En la tabla 1.2. Se muestra una relación de los tipos de residuos más comunes generados por estas actividades de manera más frecuente.

Tabla 1.2: Tipos de residuos más comunes generados por un combinado minero-metalúrgico (Rodríguez; García, 2006).

Clasificación	Tipos de residuos sólidos
Estériles de mina	Sólidos (polvo, suelo, rocas)
Residuos metalúrgicos del proceso de concentración o beneficio	Sólidos Líquidos Gases
Residuos de industria de refinado	Sólidos Líquidos Gases
Residuos urbanos	Aguas albañales Desechos urbanos sólidos
Residuos sólidos orgánicos	Materia Orgánica
Residuos sólidos industriales no peligrosos	Chatarra liviana (cilindro vacío) Chatarra pesada Vidrios Llantas y Jebes PVC y HDPE Plásticos no contaminados (Botellas, bolsas, otros) Papeles y cartones no contaminados Residuo común Maderas (astillas, aserrín, cortezas, etc.).
Residuos sólidos industriales peligrosos	Baterías y pilas Focos, fluorescentes y lámparas Tierra contaminada con hidrocarburos

En nuestro caso nos centraremos en definir los residuos que provienen de los estériles de minas y los residuos metalúrgicos del proceso de concentración o beneficio que son los que representan mas del 90% de los volúmenes generados por estas actividades.

1.7.1. Estériles

Estéril de mina es todo material sin valor económico extraído para permitir la explotación del mineral útil. Los estériles son de los más variados tipos: la capa superficial del suelo es considerada un estéril en minería (aunque sea el soporte de la vegetación), así como las rocas encajantes ó mineral de rechazo del proceso metalúrgico por no cumplir los parámetros del proceso.

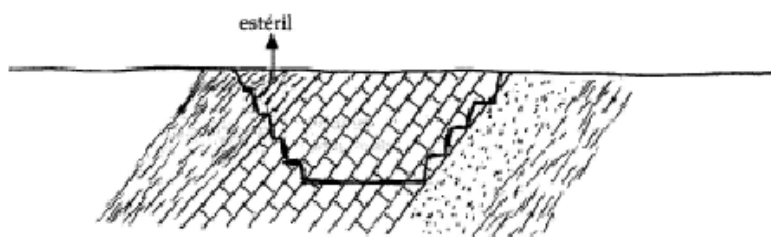


Figura 1.3. Representación esquemática del perfil de una corta de material calcáreo encajado en rocas filitas y cuarcitas estériles.

1.7.2. Relaves, colas ó desechos

El mineral que alimenta a la planta de beneficio posee un determinado tenor de mineral útil, estando compuesto por minerales útiles y minerales de ganga. En la planta este mineral es normalmente fragmentado para permitir la liberación del mineral útil y su separación de los minerales de ganga a través de procesos físicos, químicos, físico-químicos ó biológicos. Entre los métodos metalúrgicos más empleados se encuentran el método de flotación y el de separación gravimétrica. El proceso de separación física ó concentración gravimétrica de minerales pesados como oro, casiterita e ilmenita que, por ser más pesados que la mayoría de los minerales de ganga, son separados en función de la diferencia de densidad.

Otro ejemplo de proceso químico es la lixiviación de mineral de oro o de uranio, que son atacados por soluciones ácidas que disuelven los metales.

Uno de los métodos más usados de los procesos físico-químicos es la flotación, en que reactivos químicos producen una espuma que reduce la tensión superficial y hacen flotar algunos minerales mientras que otros van al fondo en las celdas de flotación.

En este término de relave, colas ó desechos caen todos los residuos sólidos de las operaciones de tratamiento de los minerales. Como la mayoría de los procesos de beneficio son de vía húmeda, los desechos en general se presentan en forma de pulpa con una fracción sólida y una fracción acuosa conteniendo diferentes partículas minerales en suspensión y/o iones disueltos. Se define la recuperación como la relación entre la cantidad de mineral útil contenida en el concentrado (o sea, el producto de la planta de beneficio) y la cantidad total de ese mineral contenida en el run of mine. Como ningún proceso de concentración tiene una recuperación de 100%, los desechos siempre contienen determinado porcentaje de mineral útil que puede eventualmente ser recuperado en el futuro cuando una nueva tecnología permita su aprovechamiento o cuando cambien las condiciones de mercado. Por esa razón, muchos desechos se almacenan en lugares apropiados, como las presas de relave, que posibiliten su beneficio ó recuperación en el futuro.

1.8. Metales pesados

Como el objetivo fundamental de la tesis es ver la disponibilidad de metales en diferentes matrices sólidas es necesario definir los aspectos básicos que caracterizan o controlan esta movilidad. En la literatura científica se diferencia entre metales y metales pesados.

Se considera metal pesado a aquel elemento que tiene una densidad igual o superior a $5 \text{ gr} \cdot \text{cm}^{-3}$ cuando está en forma elemental, o cuyo número atómico es superior a 20 (excluyendo a los metales alcalinos y alcalino-térreos). Su presencia en la corteza terrestre es inferior al 0,1% en peso y casi siempre menor del 0,01%. Junto a estos metales pesados hay otros elementos químicos que aunque son metales ligeros o no metales se suelen englobar con ellos por presentar orígenes y comportamientos asociados; es este el caso del As, B, Ba y Se.

Algunos autores consideran esta definición un tanto ambigua y prefieren utilizar la denominación de metales traza (Ward; 1995). Bajo esta denominación se engloban todos los elementos presentes a concentraciones no detectables mediante técnicas de análisis clásicos, de tal forma que se considera elemento traza a los elementos detectables en un rango de concentración de 100 a 0.01 mg/kg y se reserva el termino ultra trazas a niveles comprendidos entre 0.01 mg/kg y 10 µg/Kg.

En este trabajo hemos optado por la utilización del término metales pesados, ya que en algunos casos en las matrices analizadas están presentes en concentraciones que sobrepasan los 100 mg/kg. Dentro de los metales pesados podemos distinguir dos grupos:

Oligoelementos

Necesario para el desarrollo de la vida de determinados organismos, los cuales son requeridos en pequeñas cantidades o cantidades traza y pasado cierto umbral se vuelven tóxicos. Dentro de este grupo se encuentran: arsénico, boro, cobalto, cromo, molibdeno, manganeso, níquel, selenio y zinc.

Metales pesados sin función biológica

Su presencia en determinadas cantidades en los seres vivos provoca disfunciones en sus organismos. Resultan alteradamente tóxicos y presentan la propiedad de acumularse en los organismos vivos, son principalmente: cadmio, mercurio, plomo, antimonio y bismuto.

Los metales son una de las bases para el desarrollo de nuestra sociedad actual. Muchos metales son esenciales para diversas funciones del organismo. Siendo la minería una de las vías por la que através de los minerales extraídos de las profundidades de la corteza terrestre ingresan a la superficie de la tierra en la que se depositan. Como se muestra en la figura 1.4.

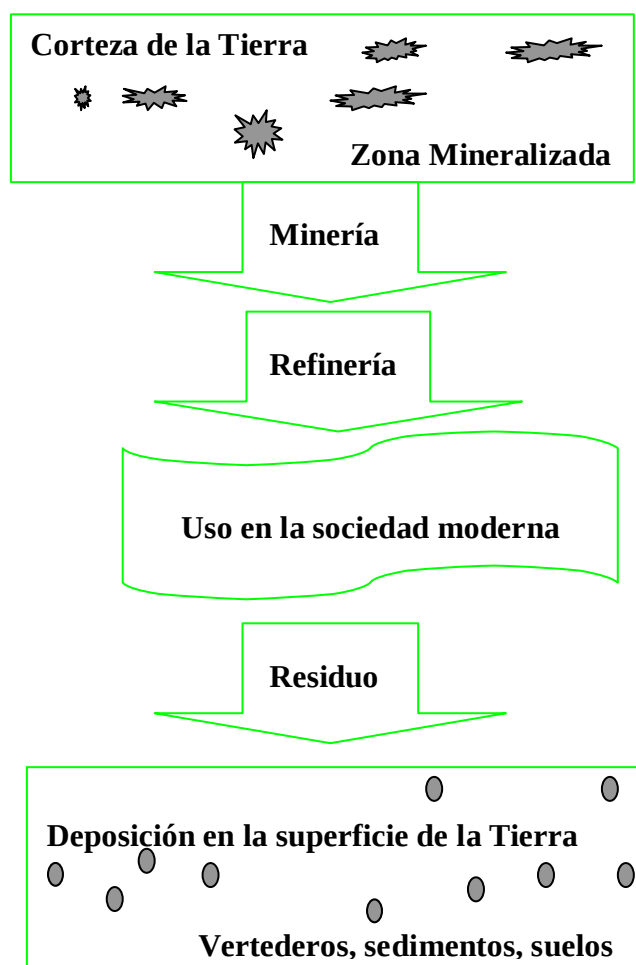


Figura 1.4. Diagrama de flujo del destino de los minerales una vez extraídos de la corteza de la tierra, tienen como final el depositarse y/o almacenarse en la superficie de la tierra ya sea en los suelos, sedimentos, vertederos, los cuales van hacer portadores de contaminación ambiental.

1.8.1. Fuentes contaminantes de metales pesados

El contenido de metales pesados en los suelos, no es únicamente función de la composición del material original y de los procesos edafogénicos, sino también de la actividad humana, que ha incrementado el contenido de estos metales en cantidades considerables, normalmente a niveles superiores a las concentraciones tóxicas, como consecuencia de la alteración de los ciclos biogeoquímicos. Las fuentes de estos metales pesados se deben a la deficiencia de los procesos industriales en los que son utilizados como materias primas, de forma que en gran parte de estos procesos son vertidos al ambiente en forma de residuo, ya sean líquidos o sólidos.

Por tanto las fuentes de contaminación por metales pesados pueden ser naturales o endógenas y antropogénicas o exógenas. Las fuentes naturales, en las que los metales pesados se encuentran contenidos en el material original como consecuencia de la meteorización, dan lugar a una concentración que puede resultar toxica para el crecimiento de las plantas y por consiguiente para los animales que las consumen. En la tabla 1.3, se puede observar los rangos de concentración más comunes de 7 de los 9 metales estudiados en este trabajo y que están presentes en muestras ambientales de origen geológico tales como suelos, rocas o sedimentos.

Tabla 1.3: Concentraciones medias de As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn observadas en matrices ambientales de origen geológico µg/kg. (Cannon et al., 1978; Polemio et al., 1982).

Elementos	Rocas ígneas	Rocas calizas	Areniscas	Pizarra	Carbón	Suelos	Sedimentos
As	0.06-113	0.1-20	0.6-120	0.3-500	0-2000	0.1-55	<0.0-50
Cd	0.001-0.6	-	-	-	0.07-0.18	<1-69	0.0-800
Cr	-	-	35	-	10-1000	10-150	<25-75
Cu	10-100	0.6-13	6-46	-	1-9	2-250	<205-50
Ni	2-3600	20	2	-	3-50	23.1	<20-50
Pb	2-30	9	<1-31	-	>60	2-300	<40-60
Zn	5-1070	<1-80	5-170	15-1500	3-300	1-900	<90-200

En la tabla 1.4. Se muestra diversos tipos de industrias potencialmente generadoras de contaminación antropogénica.

Mientras que la contaminación antropogénica puede clasificarse en fuentes primarias y fuentes secundarias, como se muestra en la tabla 1.5, teniendo en cuenta si el metal es añadido directamente o si su presencia es consecuencia de cualquier actividad cercana.

Tabla 1.4: Actividades industriales y comerciales que pueden generar problemas de suelos contaminados (Fostner; 1998).

Tipos de industria	Contaminantes
Acumuladores / baterías	As, Cd, Cr, Ni, Pb
Pinturas/lacados	Disolventes (clorados y otros), As, Cr, Cu, Cd, Pb, Zn, Sn
Curtidos	Disolventes (clorados y otros), As, Cd, Zn, Cu, Cr, Ni
Galvanización	Disolventes, As, Cd, Zn, Cu, Cr, Pb, C
Química de síntesis	Disolventes (clorados y otros), As, Cr
Grano y piensos	Mercurio
Industria farmacéutica	Disolventes (clorados y otros)
Fundiciones/acerías	Cd, Zn, Cu, Cr, Mo, Ni, Pb, Aceites, fenoles
Gasolineras	Aceite / diesel, plomo
Refinerías	Aceite / diesel, plomo
Industria de plástico	Disolventes, Ftalatos, Cd, Pb
Astilleros	Aceites, Cd, Zn, Cu, Cr, Sn, Ni, Pb
Cacharrerías	Cd, Cu, Cr, Pb, Ni, aceites
Textiles e impregnación	Disolventes (Clorados y otros), Cd, Cr, Ni
Imprenta / artes gráficas	Disolventes (Clorados y otros), Cu, Cr, Hg, Ni, Pb
Talleres y garajes	Aceite, Cd, Hg
Plantas de reciclaje	Según el reciclaje
Fabricación de pesticidas	Disolventes (Clorados y otros), Pesticidas, As, Cu, Cr, Hg

Tabla 1.5: Fuentes de contaminación antropogénica de suelos y sedimentos (Fergusson, 1990; Patterson et al., 1987).

Fuentes Primarias		Fuentes Secundarias	
Fertilizantes	As, Cd, Pb	Aerosol de los automóviles	Pb
Cal	As, Pb	Fundiciones	As, Cd, Hg, In, Pb, Sb, Se
Pesticidas	As, Pb, Hg	Residuos de incineradoras	Cd, Pb
Fangos de aguas residuales	Cd, Pb, Se	Áreas mineras	As, Cd, Hg, Pb
Irrigación	Cd, Pb, Se	Neumáticos	Cd
Abonos	As, Se	Pintura	Cd, Pb
		Combustión de carbón	As, Pb, Se, Sb
		Industria cloroalcalina	Hg

1.8.2. Toxicidad de los metales pesados

Los metales pesados son considerados como sustancias peligrosas para el ambiente en cantidades superiores al fondo geoquímico natural. La toxicidad es la propiedad que tienen algunos metales de poder ser fácilmente absorbidas por el cuerpo humano. Normalmente estos metales poseen tiempos de degradación elevados (vida-media) y ser altamente estables (persistentes). La persistencia no implica inmovilidad, por lo que con

frecuencia, es necesario evaluar la movilidad de los metales pesados. Este parámetro, es un factor importante para valorar el impacto y riesgo de los contaminantes, ya que la movilidad es un prerequisite para la biodisponibilidad de las sustancias. En función de dichas características, los metales pesados pueden permanecer periodos prolongados de tiempo en los ciclos naturales causando un daño significativo al medio ambiente.

El grado de toxicidad de los metales pesados en el suelo no solo depende del tipo de elemento que se trate y de la concentración en que se encuentre, si no que tiene una especial incidencia la forma química o física en la que se presente, ya que regula su disponibilidad y por lo tanto el efecto contaminante producido.

1.8.3. Movilidad y biodisponibilidad

Se entiende como movilidad, a la velocidad con la que un contaminante se distribuye en un medio y está determinada por la transferencia de una sustancia de un sistema a otro. Mientras que la biodisponibilidad se define como la fracción del metal que puede interactuar con un organismo biológico y ser incorporado a su estructura. Esta incorporación puede causar un efecto negativo o positivo.

Un riesgo ambiental importante en la acumulación de contaminantes en el suelo se produce en aquellas situaciones en las que el contaminante no pierde su capacidad tóxica. Es posible que únicamente los metales se encuentren almacenados en forma inactiva en el suelo bajo unas condiciones determinadas, que en caso de alteración, conducen a la liberación de estos.

En la figura 1.5, se muestra, de manera esquemática, la forma en que los metales están presentes en la fase móvil o en la fase inmóvil del suelo y el tipo de reacción que permite el paso de metal de una fase a otra.

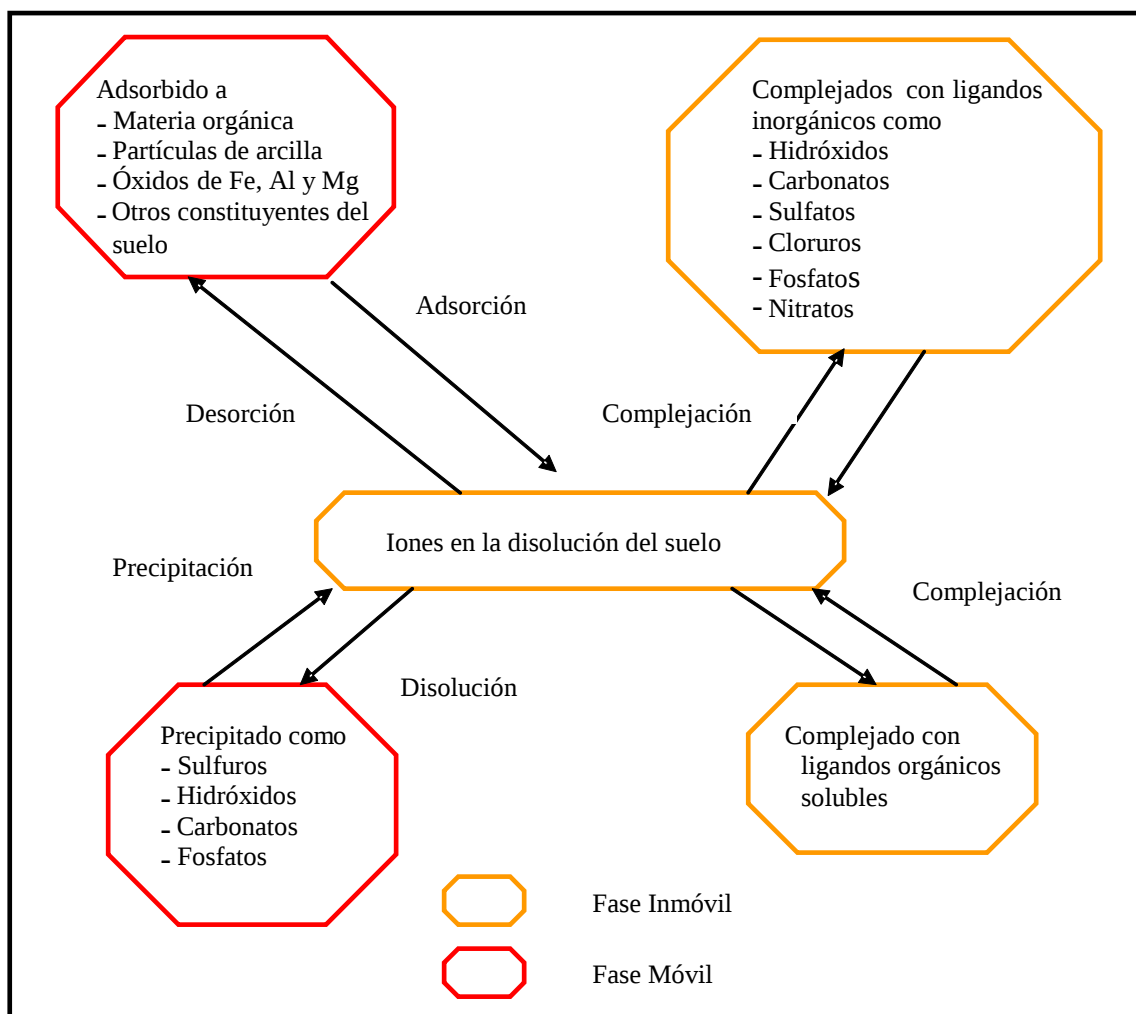


Figura 1.5. Diagrama de flujo con las vías en que se produce la movilidad de metales pesados en suelos.

Disponibilidad de los metales pesados en el suelo

Los metales pesados incorporados al suelo pueden seguir las siguientes vías (figura 1.5):

- ▶ Pueden quedar retenidos en el suelo, fijados en la superficie de las partículas sólidas por procesos de adsorción, complejación y precipitación.
- ▶ Disueltos en el agua de poros del suelo o bien pasar a las aguas subterráneas debido a la infiltración de una parte de las precipitaciones atmosféricas.

- ▶ Puede ser asimilable por plantas y si estas son consumidas por el hombre o animales se incorporan a las cadenas tróficas.
- ▶ Pueden pasar a la atmósfera por volatilización.
- ▶ Pueden mobilizarse en solución o suspensión al ponerse en contacto con las aguas de escorrentía e incorporarse de esta manera a los cursos de aguas superficiales y marinas.

Factores del suelo que afectan la movilidad de los metales pesados

Establecer las características edáficas de un suelo resulta imprescindible a la hora de determinar la toxicidad de un metal pesado ya que de estas características depende el comportamiento del suelo frente a la acumulación del metal. En el caso de los residuos definir esta propiedad es extremadamente importante, pues condiciona el tipo de medida correctora o enmienda que hay que realizar, para mejorar sus condiciones y poder realizar la restauración o reforestación del mismo.

El pH: es uno de los parámetros de más influencia en los procesos edáficos, en la reactividad del suelo y en la movilidad de los contaminantes en el caso de los residuos de la industria minera. Este controla las reacciones de adsorción-desorción y precipitación-solubilización, provocando un aumento de la solubilidad y por lo tanto la biodisponibilidad de los elementos de forma inversamente proporcional al pH del sustrato.

Estos procesos de adsorción-desorción de metales por el suelo se ven fuertemente influenciados por diversos parámetros edáficos y en concreto por el pH como se pone de manifiesto en numerosos estudios. (Gerriste et al., 1994; Naidu et al., 1994) en los que se comprueba que en general los suelos de pH más básicos presentan valores de adsorción más fuerte para los metales pesados que los de pH más ácidos. Otros autores, (Hooda et al., 1998) han estudiado la adsorción de cadmio y plomo en diferentes suelos y han comprobado la influencia del pH, estableciendo también en sus conclusiones que los suelos de pH más básicos presentan mayor retención de los metales.

La mayoría de los metales pesados tienden a estar más disponibles a pH ácidos a excepción del arsénico, molibdeno, selenio y cromo hexavalente, los cuales presentan mayor disponibilidad en suelos de pH alcalino.

En general se considera que el pH normal de los suelos esta entre 6 y 7, los suelos con pH<4,5 se consideran muy ácidos y los suelos de pH>8.5 son alcalinos. En la tabla 1.6 se muestran los principales efectos esperables para los distintos intervalos de pH tal como lo establece el USDA (Departamento de Agricultura de los Estados Unidos, 1971).

Tabla 1.6: Intervalos de pH establecidos por el USDA (Departamento de Agricultura de los Estados Unidos, 1971)

PH	Evaluación	Efectos esperables en el intervalo
< 4.5	Extremadamente ácido	Condiciones muy desfavorables
4.5 – 5.5	Muy fuertemente ácido	Posible toxicidad por Al ³⁺
5.1-5.5	Fuertemente ácido	Exceso: Co, Cu, Fe, Mn, Zn, Deficiencia: Ca, K, N, Mg, Mo, P, S Suelo sin carbonato cálcico El hormigón ordinario resulta atacado Actividad bacteriana
5.6- 6,0	Medianamente	Intervalo adecuado para la mayoría de

	ácido	los cultivos
6.1-6.5	Ligeramente ácido	Máxima disponibilidad de nutriente
6.6-7.3	Neutro	Mínimos efectos tóxicos por debajo de pH = 7,0 el carbonato cálcico no es estable en el suelo.
7.4-7.8	Medianamente básico	Suelos generalmente con carbonato cálcico
7.9-8.4	Básico	Disminuye la disponibilidad de P y B
8.5-9.0	Ligeramente alcalino	En suelos con carbonatos, estos pH básicos suelen deberse al $MgCO_3$, si no hay sodio intercambiable.
9.1-10.0	Alcalino	Presencia de carbonato sódico
>10.0	Fuertemente alcalino	Elevado porcentaje de sodio intercambiable Toxicidad: Na, B Movilidad del P como Na_3PO_4 Actividades microbiana escasa Micronutrientes poco disponibles, excepto Mo

El pE: es otro parámetro influyente al igual que el pH. Esta encargado de determinar las especies susceptibles de adsorberse, precipitar o solubilizar. El potencial redox del suelo va a depender de: la actividad biológica, el pH y el contenido de agua del suelo, así en el caso de los suelos anóxicos ($pE < 2$ a $pH = 7$) y considerando en especial los compuestos metálicos oxidados que son mayoritarios, condiciones reductoras y ácidas favorecen la solubilización de los metales traza adsorbidos sobre estos compuestos (Tan, 1998; Chuan et al., 1996). Lo cual resulta como consecuencia de la deficiencia de oxígeno. El oxígeno bajo condiciones anóxicas es obtenido por medio de los microorganismos al atacar los óxidos, nitratos o sulfatos presentes. Por el contrario bajo condiciones oxidantes, algunos compuestos se solubilizan de manera importante, caso de la pirita (a pH ácidos), en este caso, la contribución de microorganismos produce una aceleración del proceso. Sin embargo, el efecto del pH es más significativo que el del pE en cuanto a la movilización de los elementos traza.

Capacidad de intercambio catiónico (CIC): se define como el número de moles de iones de carga positivos adsorbidos, que pueden ser intercambiados por unidad de masa seca, bajos unas unidades dadas de temperatura, presión, composición de la fase líquida y una relación masa-solución dada. (Sposito, 1981). Esta se ve influenciada por el pH del sustrato. La CIC aumenta la capacidad de autodepuración de los suelos al fijar los contaminantes sobre las superficies de las partículas sólidas. Dicha retención depende de características propias de cada ión metálico, como el radio iónico y la valencia, aumentando la retención al reducirse el radio y aumentar la valencia. La CIC de un suelo varía de horizonte a horizonte y en cada uno de ellos dependerá del tipo de arcillas y de los componentes orgánicos.

El sustrato y su textura: estos son determinantes en la fijación de los metales y al mismo tiempo dependen del contenido de arcilla del suelo. Las arcillas poseen un CIC elevada, por lo que tenderán a retener a los cationes de los metales pesados. Por otra parte el tamaño de partícula también tienen gran influencia ya que una textura fina implica una disminución del tamaño

de partícula, un aumento de la superficie reactiva y por lo tanto un aumento de la CIC, al aumentar la carga de la superficie de las partículas.

La materia orgánica del suelo: esta reacciona con los metales dando lugar a complejos de cambio o quelatos. Cuando se forman quelatos con las partículas coloidales en esta forma los metales migran con más facilidad a lo largo del perfil sobre todo durante la infiltración o percolación del agua. La materia orgánica puede adsorber tan fuertemente algunos metales que pueden quedar en posición no disponible para las plantas. Por este motivo, algunas plantas de los suelos con contenidos elevados en materia orgánica presentan carencias de elementos como el cobre, el plomo y el zinc al intervenir con la materia orgánica forman quelatos solubles muy estables.

La complejación por materia orgánica del suelo, es uno de los procesos que gobiernan la solubilidad y disponibilidad de los metales pesados. La toxicidad de los metales pesados se potencia en gran medida, por su fuerte tendencia a formar complejos órgano metálicos, lo que facilita su solubilidad, disponibilidad y dispersión. La estabilidad de muchos de estos complejos frente a la degradación de los organismos del suelo, es una causa muy importante de la persistencia de la toxicidad. Aun así, hay que tener en cuenta que también la presencia de abundantes complejos puede reducir la concentración de los iones tóxicos en la disolución del suelo.

La materia orgánica representa una parte pequeña en peso de un suelo cualquiera y sin embargo juega un importante papel al determinar la fertilidad del suelo. Sirve como fuente de alimento a los vegetales y microorganismos y participa en diversos procesos químicos y edáficos afectando a las propiedades físicas del suelo. A veces participa en los procesos de meteorización de la materia mineral movilizandoc cationes metálicos y facilitando nutrientes a los organismos vivos.

El contenido de óxidos e hidróxidos de Fe y Mn: estos se encuentran expuestos a la reducción, solubilización por complejación, procesos de oxidación o precipitación, en los que los procesos microbiológicos juegan un papel importante. Dichos óxidos e hidróxidos poseen una alta capacidad de adsorción y gran cantidad de elemento traza pueden acumularse en estos compuestos. Los mecanismos de adsorción, fundamentalmente, implican la sustitución isomórfica de cationes divalentes o trivalentes por medio de reacciones de intercambio catiónico y efectos de oxidación en la superficie de los precipitados de los óxidos.

Otros factores influyentes en la movilidad de los contaminantes: entre estos se encuentran el tiempo de permanencia del contaminantes en el medio ambiente, la vegetación, la actividad microbiana, el contenido salino o la heterogeneidad de la fase sólida del suelo.

Con todo lo anteriormente descrito, es razonable comprender que los mecanismos más importantes para el control de la movilidad de los contaminantes son las reacciones de precipitación-disolución, ácido-base, oxidación-reducción, adsorción-desorción, complejación y actividad metabólica en el medio poroso (microorganismos y plantas). De este modo es posible clasificar los elementos traza en función del grado de movilidad tal y como se muestra en la Tabla 1.7

Tabla 1.7: Grado de movilidad de diferentes metales pesados bajo diferentes condiciones medioambientales. (Kabata, 2001).

Grado de movilidad	Condiciones medioambientales	Metales pesados
Alto	Oxidantes y ácidas	B, Br, I
	Neutras o alcalinas	B, Br, F, I, Mo, Re, Se, U, V, W, Zn
	Reductoras	B, Br, I
Medio	Oxidantes y ácidas	Li, Cs, Mo, Ra, Rb, Se, Sr, F, Cd, Hg, Cu,
	Ácidas	Ag, Zn Ag, Au, Cd, Co, Cu, Hg, Ni
	Reductoras con potencial variable	As, Ba, Cd, Co, Cr, F, Fe, Ge, Li, Mn, Nb, Sb, Sn, Sr, Ti, U, V
Bajo	Oxidantes y ácidas	Ba, Be, Bi, Cs, Fe, Ga, La, Li, Rb, Si, Th, Ti, Y, Zr
	Neutras o alcalinas	Ba, Be, Bi, Cs, Fe, Ga, La, Li, Rb, Si, Ta, Te, Zr.

Muy bajo	Oxidantes y ácidas	Al, Au, Cr, Fe, Ga, Os, Pt, Rh, Ru, Sc, Sn, Ta, Te, TH, Ti, Y, Zr.
	Neutras o alcalinas	Ag, Al, Au, Cu, Co, Fe, Ga, Ni, Th, Ti, Y, Zr
	Reductoras	Ag, As, Au, B, Ba, Be, Bi, C, Co, Cu, Cs, Ge, Hg, Li, Mo, Ni, Pb, Re, Se, Te, Th, Ti U, V, Y, Zm, Zr

Para el análisis de la movilidad y biodisponibilidad de los metales, las condiciones de los diferentes ecosistemas han de ser consideradas. Estas son de vital importancia para realizar una estimación de los efectos actuales y futuros de los componentes críticos. Como ecosistemas pueden considerarse:

- ▶ Zonas con un excesivo tratamiento de los suelos con materiales de desecho agrícola muy ricos en materia orgánica.
- ▶ Zonas de las regiones tropicales en las que se puede favorecer la transformación de los componentes ricos en metales, como por ejemplo, metales presentes en residuos de minería.
- ▶ Comportamiento de las partículas de material contaminante en zonas de marismas o estuarios.
- ▶ Desarrollo a largo plazo del material de desecho y residuos industriales y municipales.

En estos ecosistemas dinámicos, existen una serie de procesos que se ven afectados por algunos factores que actúan como fuerzas conductoras, tales como:

- ▶ Procesos de removilización de los metales bajo condiciones ambientales cambiantes o procesos de adquisición por parte de las plantas de especies metálicas en suelos, dos aspectos que deben diferenciarse. Esto es debido a los mecanismos específicos por los que los organismos trastocan las especies metálicas. En el caso de la actividad de las raíces de las plantas, hablamos de interacciones con el suelo, los componentes de los sedimentos, los cambios redox, las alteraciones del pH o los procesos de complejación orgánica.

- ▶ Variaciones y desarrollo temporales como pueden ser los cambios estacionales de la actividad biológica en sistemas acuáticos. Otras variaciones pueden ser las típicas sucesiones en las transformaciones metabólicas, como por ejemplo, los procesos reductivos en materiales de desecho y residuos.
- ▶ Procesos mecánicos de alta energía, como la resuspensión de las partículas por la acción de las olas y las actividades de dragado.
- ▶ Fuertes gradientes químicos como por ejemplo de salinidad, de condiciones redox, de valores de pH, de concentraciones de ligandos orgánicos. Estas tres últimas variables vienen incluidas por la degradación de la materia orgánica.

No solo es importante conocer la movilidad de los contaminantes, sino que también es necesario determinar la persistencia de estos. La persistencia de los contaminantes en el medio se asocia a la capacidad de los contaminantes para permanecer inalterables en cuanto al estado fisicoquímico, así como respecto a su composición a lo largo del tiempo. Estas características regularan el periodo de actividad de las sustancias y por tanto son una medida de la peligrosidad de los contaminantes. De esta forma la persistencia depende de las condiciones de la zona contaminada y por lo general, va asociada a parámetros biológicos relacionados con la degradación de la materia orgánica, como de la asimilación de contaminantes inorgánicos. La persistencia se acostumbra a expresar en forma de tiempo de vida media, el tiempo que tarda en transformarse la mitad de la masa de un compuesto en otro diferente, vía cualquier proceso de degradación. Normalmente, la degradación de los constituyentes se produce por cambios químicos asociados a procesos redox.

CAPITULO II

LAS SECUENCIAS DE EXTRACCION



2.1. Extracción secuencial

Para el diseño de esquemas de extracción secuencial (EES), esta será químicamente homogénea y ecológicamente significativa, de modo que el papel de cada fracción en el medio ambiente puede ser fácilmente interpretado. Tres de los principales factores que pueden influir en el éxito de una extracción son:

- ▶ Las propiedades químicas del agente extractante elegido,
- ▶ La eficiencia de la extracción y
- ▶ Parámetros experimentales.

En la aplicación de los regímenes de extracción secuencial, otros tres factores que pueden estar implicados son:

- ▶ La secuencia de los pasos individuales,
- ▶ Los efectos específicos del grado de contaminación de la muestra.
- ▶ Los efectos específicos del pH,
- ▶ Los efectos específicos de los buffers,
- ▶ Los efectos específicos de la readsorción;
- ▶ Heterogeneidad física, así como las diversas asociaciones a la fracción sólida. (Ure; Davidson. 2001).

Los esquemas de extracción secuencial hacen uso de reactivos adecuados, los cuales se aplican en un determinado orden a la muestra, el número de etapas y la elección de los reactivos utilizado en cada uno de ellos, depende de los objetivos que se persiguen y de las características físicas de la muestra. (Kennedy et al., 1997). La elección del reactivo extractante debe estar estrictamente correlacionado con:

- ▶ La naturaleza de metal,
- ▶ La forma química del metal,
- ▶ La composición de la muestra y

- Las técnicas analíticas disponibles en el laboratorio para determinación definitiva (Morabito et al., 1995)

En todos los esquemas, los reactivos extractantes se aplican con el fin de aumentar la reactividad de manera que las sucesivas fracciones obtenidas corresponden a las formas de asociación de metal con la de menor movilidad, como se puede apreciar en la figura 2.1.

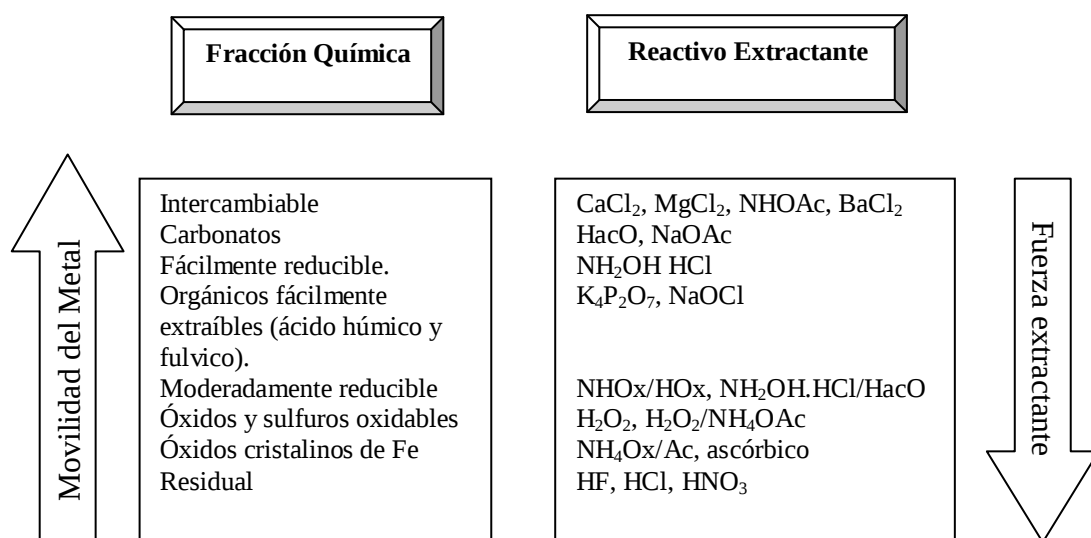


Figura 2.1. Relación entre la movilidad de los metales en las distintas fases y la fuerza extractante de los reactivos comúnmente empleados en los SES. (Villar et al., 2001).

2.1.1. Extracción simple (*utilización de un único agente extractante selectivo*)

El objetivo de los procedimientos de extracción secuencial es evaluar las diferentes fases en que se encuentra el metal en la matriz de la muestra de interés. Su finalidad depende de los objetivos de trabajo o proyecto de investigación que estemos desarrollando. Algunas veces, es importante conocer sólo la fracción de metal soluble en agua, biodisponible ó asimilable para las plantas, etc. Para obtener está información normalmente se utilizan las extracciones simples que consisten en la extracción de la fracción de metal de interés asociada a la matriz del sólido mediante la utilización de un único agente extractante selectivo. En la tabla 2.1 se muestran los agentes extractantes más utilizados y sus principales aplicaciones.

En la actualidad, muchos organismos oficiales y normativas vigentes utilizan alguno de estos procesos de extracción simple (tests de lixiviación) para evaluar y catalogar la posible peligrosidad de los residuos. A continuación se comentan los tests recomendados por la US-EPA (United States Environmental Protection Agency) y la norma alemana DIN (Deutsches Institut für Normung) para el estudio de la peligrosidad de los residuos sólidos mediante estudios de lixiviación.

Tabla 2.1: Procesos de extracción simple más utilizados y sus principales aplicaciones (Rauret, 1998; Houba et al., 1996).

Grupo	Extractante	Aplicación
Agua	H ₂ O	Estudios de lixiviación de EPTs en presencia de agua
Ácidos débiles o diluidos	HNO ₃ (0.43-2M) HNO ₃ :HCl (1:3) HCl (0.1-1M) CH ₃ COOH 0.1M	Estudios de movilidad y lixiviación de EPTs en presencia de una solución
Agentes quelantes	EDTA (0.01-0.05M) DTPA 0.005M	Estudios de biodisponibilidad de EPTs (asimilación de metales por las plantas)
Sales neutras	CaCl ₂ , MgCl ₂ 0.01-0.1M CH ₃ COONH ₄ 1M (pH=7) NH ₄ NO ₃ 0.1M Ca(NO ₃) ₂ 0.1M NaNO ₃ 0.1M	

2.1.2. Norma DIN 38414-S4

Dentro de los procedimientos de extracción simple se puede decir que la norma DIN es uno de los más aceptados. Esta constituye uno de los métodos estándares alemanes sobre estudios de lixiviación de residuos sólidos. El procedimiento esta recogido en la norma DIN 38414-S4. Este método proporciona información sobre los efectos adversos o riesgos para ríos o lagos que pueden tener lugar cuando los materiales sólidos estudiados son apilados o vertidos de forma que puedan tener contacto con el agua. No obstante, el método puede dar valores que no se producirían bajo condiciones de vertido o sólo después de largos periodos de tiempo. Así, los efectos negativos causados por el material depositado no pueden ser determinados sólo en base de los valores analíticos obtenidos en el extracto. Para evaluar el comportamiento probable del material depositado es necesario tener en cuenta otros parámetros como la relación existente entre

la porción de lixiviado y el contenido total de un elemento o metal particular en el residuo seco del material sólido. Otros factores importantes son la permeabilidad hidráulica del material estudiado, la cantidad de agua anual que se filtra a través del material depositado, la cualidad de esta agua, la velocidad del caudal de agua, etc. A pesar de todo, este método permite realizar un estudio preliminar sobre el posible comportamiento del residuo sólido cuando este se encuentra en contacto con agua.

El procedimiento de lixiviación se basa en el contacto del material con agua bajo condiciones controladas durante un período de 24 horas. Luego los componentes no disueltos se separan por filtración y las concentraciones de los componentes de interés son medidos en el lixiviado filtrado, tal como se puede observar en la figura 2.2.

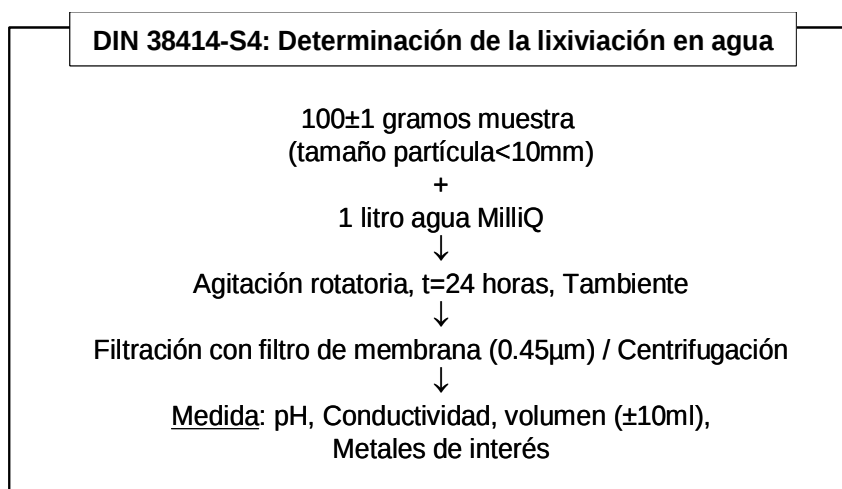


Figura 2.2. Procedimiento experimental del test de lixiviación DIN 38414-S4.

En la gran mayoría de casos los residuos estudiados se encuentran depositados en vertederos, pues repetidamente pueden estar en contacto con el agua superficial o de lluvia. Por tanto, a veces es útil repetir este proceso de lixiviación varias veces sobre el mismo residuo para simular mejor las condiciones ambientales reales.

Actualmente, este método es utilizado por diferentes organismos como criterio de aceptación de un residuo en un depósito controlado, como en el caso de la “Junta de Residuos de Catalunya” donde se especifica que si el

filtrado obtenido aplicando el método de lixiviación anterior sobrepasa alguno de los parámetros indicados en la tabla 2.2, el residuo no puede ser depositado en un vertedero determinado.

Tabla 2.2: Criterios de aceptación sobre la concentración de metales en el efluente de la norma DIN 3814-S4.

pH	CE	Cr (VI)	Zn	As	Cd	Cu	Ni	Pb	Cr	Hg
	(mS/cm)					mg/l				
4-13	50	0.01	5	0.5	0.2	5	1	1	2	0.05
TOC	Índice Fenoles	Cianuros	Fluoruros		Cloruros		Sulfatos		Nitritos	Amonio
				mg/l						
100	10	0.5		25	5000		1500		10	200

2.1.3. Esquemas de extracción secuencial múltiples (EESM)

En los EESM los diferentes agentes extractantes son aplicados sucesivamente al residuo con la finalidad de extraer de manera selectiva las formas químicas particulares en que se encuentran los elementos de interés en las muestras analizadas. Cada extractante es químicamente más activo y diferente al anterior y según sus características químicas extraerá una fracción de metal u otra. Así, de forma general, en las primeras extracciones se van a obtener las fracciones de metal más débilmente unidas al residuo y, como consecuencia, más móviles y biodisponibles mientras que a medida que avanzamos en la secuencia de extracción se van a obtener las fracciones de metal que se encuentran más fuertemente unidas al residuo sólido y que en principio no serán lixiviadas en condiciones ambientales normales.

Los agentes extractantes más utilizados en los esquemas de extracción secuencial son, generalmente, aplicados en el siguiente orden: agua destilada (H₂O) para la obtención de la fracción de metal soluble, sales neutras (por ejemplo: CaCl₂, NaNO₃) para la determinación de la fracción de metal intercambiable, ácidos débiles (por ejemplo HOAc) para la determinación de la fracción de metal unida básicamente a carbonatos, agentes reductores (por ejemplo: citrato sódico, NH₂OH·HCl) para la determinación de la fracción unida a óxidos e hidróxidos de Fe y Mn, agentes oxidantes (por ejemplo: H₂O₂, NaOCl) para la determinación de la fracción de metal unida a la

materia orgánica y finalmente diferentes mezclas de ácidos fuertes (HNO_3 , HCl , HF) para la determinación de la fracción de metal unida a otras fases del residuo diferentes a las anteriores (fracción residual).

En la actualidad existen una gran variedad de esquemas de extracción secuencial, en la tabla 2.3 se muestran brevemente los más utilizados junto con los agentes extractantes y las fracciones de metal relacionadas.

A pesar de la gran variedad de procedimientos de extracción secuencial que se encuentran en la bibliografía uno de los más utilizados es el de Tessier et al. Uno de los principales inconvenientes de estos esquemas es el tiempo que se requiere en realizarlos, por ejemplo en el procedimiento original de Tessier et al. son necesarios un mínimo de cinco días para realizar la secuencia de extracción. Por este motivo, diversos autores han modificado los procedimientos utilizando técnicas como las fuentes de microondas (Pérez-Cid et al., 1998) o ultrasonidos (Marín et al., 2001) en algunas de sus etapas, para aumentar la rapidez del proceso. La mayoría de EES incluye una serie de etapas, generalmente entre 3 y 8, como se observa en la tabla 2.3.

Los reactivos extractantes utilizados son menos específicos, pretenden y pueden extraer especies de otras fases. La falta de uniformidad en cuanto al número de etapas de los EES, no es un impedimento para incluir un cierto orden de extracción en referencia a las fracciones más disponibles, extrayéndose en primer lugar la fracción soluble, luego la fracción intercambiable, para finalmente proseguir con la fracción asociada a los carbonatos.

No obstante el orden en que se lleva a cabo la extracción de la fracción asociada a la materia orgánica y la fracción asociada a los óxidos de Fe y Mn ha generado ciertas discrepancias. Mientras que existe partidarios de la descomposición inicial de la materia orgánica, lo que conlleva a una extracción mas eficiente de las etapas posteriores, (Norrstrom, 1998). Otros abogan por la descomposición de la materia orgánica en último lugar, como

paso previo a la determinación del contenido pseudototal del residuo generado por la extracción secuencial

En el primer caso, no obstante, no se considera la existencia de partículas inorgánicas de óxidos de hierro y de magnesio atrapadas en la materia orgánica, las cuales como consecuencia de la acidificación asociada a los procesos de oxidación, son disueltas, sobrestimando el contenido real de la fracción oxidable.

Tabla 2.3: Algunos esquemas de extracción secuencial usados en el periodo entre 1973 y 2000.

Referencia	E	T	A	P	A	S		
	A	B	C	D	E	F	G	
McLaren and Grawford (1973)	CaCl ₂	HOAc	-----	K ₄ P ₂ O ₇	NH ₄ Ox/HOx	-----	DCB	
Gibbs (1977)	MgCl ₂	-----	-----	NaOCl/DCB ^C	-----	-----	DCB ^B	
Engler et al. (1977)	NH ₄ OAc	-----	NH ₂ OH HCl	-----	-----	H ₂ O ₂ /NH ₄ OAc	DCB	
Tessier et al (1979)	MgCl ₂	NAOAc	-----	-----	NH ₂ OH HCl/ HOAc	H ₂ O ₂ /NH ₄ OAc	-----	
Meguelli et al, (1983)	BaCl ₂	NAOAc ^C	-----	-----	NH ₂ OH HCl/ HOAc ^D	H ₂ O ₂ /NH ₄ OAc ^B	-----	
Suman (1983)	Mg(NO ₃) ₂	-----	NH ₂ OH HCl ^C	NaOCl ^B	NH ₄ Ox/HOx	-----	-----	
Salomons and Fortsner (1984)	NH ₄ OAc	NAOAc	NH ₂ OH HCl	-----	NH ₄ Ox/HOx	H ₂ O ₂ /NH ₄ OAc	-----	
Miller et al, (1986)	Ca(NO ₃) ₂ / Pb(NO ₃) ₂	HOAc/ Ca(NO ₃) ₂	NH ₂ OH HCl	K ₄ P ₂ O ₇	NH ₄ Ox/HOx	-----	NH ₄ Ox/HOx	
Eliot et al, (1990)	MgCl ₂	NAOAc	-----	NaP ₂ O ₇ ^D	NH ₄ Ox/HOx ^C	-----	-----	
Ure et al, (BCR) (1993)		HOAc	NH ₂ OH HCl	-----	-----	H ₂ O ₂ /NH ₄ OAc	-----	
Krishnamuti et al. (1995)	Mg(NO ₃) ₂	NAOAc	NH ₂ OH HCl ^D	NaP ₂ O ₇ ^C	NH ₄ Ox ^F	H ₂ O ₂ /Mg(NO ₃) ₂ ^E	NH ₄ Ox/HOx	
Campanella et al, (1995)	-----	NH ₄ OAc	NH ₂ OH HCl/ HOAc	-----	-----	HCl ^C /NaOH ^D /HNO ₃ ^E	-----	
Sauquillo et al. (1994) (Modificado BCR) ^b	-----	HOAc	NH ₂ OH HCl ^b	-----	-----	H ₂ O ₂ /NH ₄ OAc	-----	

"Cuando el orden de ataque difiere de la que aparece en el cuadro, esto es indicado por el superíndice. Fases:

A = Intercambiable.

B = Soluble en ácido.

C = Fácilmente reducible (Óxidos de Mn)

D = Fácilmente oxidable (Húmicos y ácidos Fúlvicos).

E = Moderadamente reducibles (Óxidos amorfos de Fe)

F = Oxidable y sulfuros.

G = Óxidos cristalinos

La fracción residual no está incluida en el cuadro

b = Este esquema difiere Principalmente de la de Ure et al. en la concentración de clorhidrato de hidroxilamina (0,5 en lugar de 0,1 mol dm⁻³ y el pH de este extractante de H₂O₂/NH₄OAc (1,5 en lugar de 2).

2.1.4. BCR. European Community Bureau of Reference

Harmonización de los procedimientos de extracción secuencial:

La Community Bureau of Reference of the Commission of the European Communities (BCR) se encargó de la investigación que condujo a la elaboración de un sistema armonizado, en tres etapas, de un protocolo de extracción de sedimentos. La principal diferencia en este nuevo plan, con respecto a la de Tessier, es que los dos primeros pasos del plan de Tessier fueron sustituidos por un solo paso. Además, el número mayor de muestras, cantidades y volúmenes de extractantes fueron utilizados para permitir la toma de muestras más representativas y de evitar algunas de las dificultades analíticas relacionadas con la utilización de pequeños volúmenes de extractantes. A la luz de la creciente preocupación por la especificidad de los reactivos utilizados en los procedimientos de extracción secuencial, las fracciones fueron etiquetadas de acuerdo a los procesos químicos en lugar de orientar a las fases de los minerales.

Los ensayos se reportaron con problemas pues no se producían con exactitud, en particular, el paso 2 del original procedimiento del BCR. Después de una minuciosa reevaluación del método en la década de 1990 (Sahuquillo et al., 1999), una revisión del protocolo se recomendó (Rauret et al., 1999), y se adoptó el procedimiento que se muestra en la tabla 2.4. Considerando los resultados y reconociendo la necesidad de mejorar el control de la calidad en la extracción secuencial, el BCR realizó también acontecimientos como la producción de materiales certificados de referencia (CRMs) (Quevauviller et al., 1994). También se recomendó que, cuando se utilice el protocolo revisado del BCR se efectúe un paso adicional (digestión con agua regia de los residuos después del paso 3) y que se realice la suma de los cuatro pasos de la extracción secuencial y se compare con el resultado separado de todo el suelo con la digestión de agua regia (contenido pseudototal). De este modo la eficacia global del proceso de extracción secuencial y estos resultados de los elementos recuperados puede ser evaluada.

A raíz de los buenos resultados y con la finalidad de armonizar los diferentes esquemas de extracción la "European Community Bureau of Reference (BCR)", actualmente Standards Measurement and Testing Programme (SM&T), propuso un procedimiento de extracción en tres etapas como compromiso entre la información obtenida y el tiempo final de análisis (Sauquillo et al., 1999).

El BCR es uno de los procedimientos de ES más utilizados en la evaluación del fraccionamiento de los metales. Ha sido utilizado en una gran variedad de muestras sólidas (mayoritariamente suelos y sedimentos) y en diferentes tipologías de residuos mineros (Marguí et al., 2004; Álvarez et al., 2003). En la figura 2.3 se presenta de forma detallada los pasos a seguir en este procedimiento de extracción donde se evalúan cuatro fracciones de metal, en tres etapas (véase p.38)

Tabla 2.4: Comparación entre el procedimiento de **Tessier** y la revisión del **BCR**

Tessier			<i>BCR revisado</i>			
	Reactivos	Fracción y nombre de las fases		Reactivos	Fracción	Nombre de las fases
Paso 1	1 M $MgCl_2$ a pH=7	Intercambiable	Paso 1	0.11 M CH_3COOH	Intercambiable, Soluble en agua	Soluble y cationes intercambiables, y carbonatos
Paso 2	1 M CH_3COONa ajustado a pH=05 con CH_3COOH	Unida a carbonatos				
Paso 3	0.04M $NH_2OH.HCl$ in 25% CH_3COOH (96 °C)	Unida a óxidos de Fe y Mn	Paso 2	0.5M $NH_2OH.HCl$ a pH=1.5	Reducible	Oxihidroxidos de Fe y Mn
Paso 4	HNO_3/H_2O_2 (85 °C) , 3.2 M CH_3COONH_4 in 20% HNO_3	Unida a materia orgánica y sulfuros	Paso 3	H_2O_2 (85 °C) 1M CH_3COONH_4	Oxidable	Materia orgánica y sulfuros
Paso 5	$HClO_4/HF$	Residual	Paso 4	Agua regia	Residual	

Con la utilización de un ácido débil (ácido acético) en la etapa-1 se consigue extraer la fracción de metal débilmente unida al residuo ya sea a través de interacciones electrostáticas, en posiciones intercambiables o coprecipitados junto a los carbonatos presentes en la muestra (figura 2.4).

En la segunda etapa mediante la utilización de un agente reductor ($\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$) se consigue extraer la fracción de metal unida a óxidos de Fe y Mn.

La tercera etapa tiene por objetivo la degradación de la materia orgánica mediante un agente oxidante como el peróxido de hidrógeno lo que permite la extracción de la fracción de metal soluble unida a los compuestos orgánicos y sulfuros presentes en la muestra.

En la última etapa, con la utilización de una digestión ácida con agua regia es posible determinar la fracción de metal más fuertemente unida al residuo y que en principio no será liberada en condiciones ambientales normales.

Teniendo en cuenta las diferentes fracciones de metal, la cantidad de metal extraído en la primera etapa será una buena orientación para predecir la posible movilidad del metal en el residuo estudiado, y por tanto su posible peligrosidad, mientras que la cantidad de metal extraída en la etapa residual nos indicará la proporción de metal que en principio no va a afectar al medio pues se encuentra en una situación muy estable.

Para evaluar el grado de contaminación y el riesgo ambiental que pueden provocar los residuos de interés, normalmente se calcula el denominado "factor de contaminación" (C_f) que se define como el coeficiente entre la concentración de metal extraíble correspondiente a la suma de la masa de metal extraído en las etapas uno, dos y tres ($\text{Etapa1} + \text{Etapa2} + \text{Etapa3}$) y la concentración de metal en la fracción residual.

$$C_f = \frac{\text{Etapa1} + \text{Etapa2} + \text{Etapa3}}{\text{Concentración de metal en la fracción residual}}$$

Así pues, teniendo en cuenta esta expresión, a medida que el valor de C_f sea menor, mayor será la retención del metal en el residuo y por tanto menor será su movilidad y posible introducción en el medio (Barona et al., 1999).

2.1.5. TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) Method 1311 (US-EPA)

Según el criterio de clasificación de residuos de la RCRA (Resource Conservation and Recovery Act), un residuo es considerado peligroso si contiene sustancias que son catalogadas como peligrosas o bien si posee características de inflamabilidad, corrosión, reactividad o toxicidad (Yong et al., 1992).

El método TCLP es el método propuesto por la US-EPA para determinar concretamente si un residuo puede ser considerado como tóxico y, por tanto, como peligroso. La toxicidad del residuo mediante este método es evaluada a través del estudio de los constituyentes tóxicos presentes en el residuo que pueden contaminar las aguas superficiales o subterráneas a niveles peligrosos para el medio ambiente y para la salud.

El agente extractante utilizado en este test de lixiviación consiste en una disolución de ácido acético diluido de pH determinado (4.93 ± 0.05 ó 2.88 ± 0.05) según la acidez del propio residuo estudiado, tal como se describe en la figura 2.4a. Una vez seleccionado el agente extractante apropiado, el procedimiento experimental a seguir se muestra de forma esquematizada en la figura 2.4b.

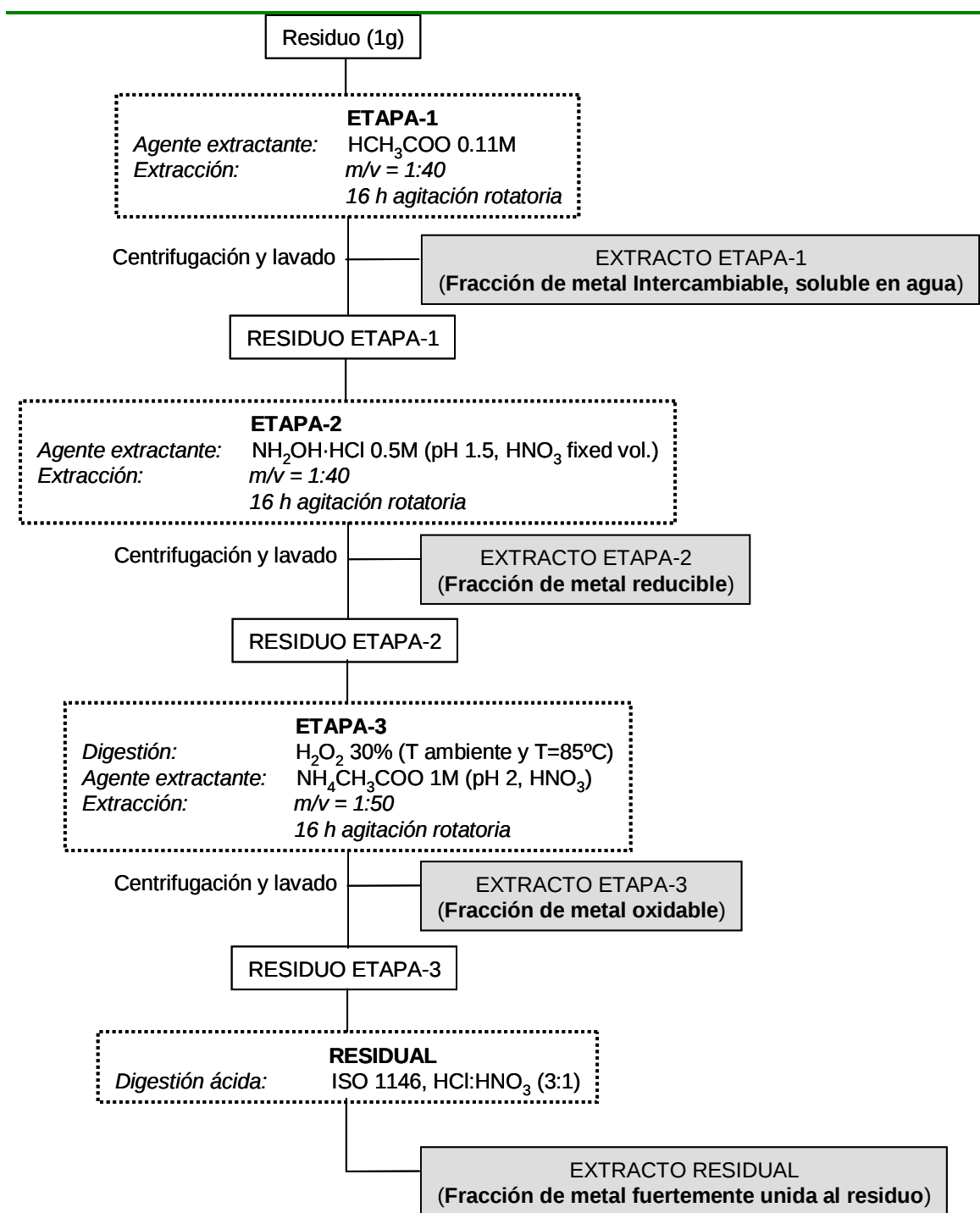


Figura 2.3. Esquema de extracción secuencial en tres etapas (BCR).

Un residuo será considerado peligroso si en el extracto obtenido uno o varios de los componentes tóxicos (orgánicos e inorgánicos) reconocidos en los NIPDWS (Nacional Interim Primary Drinking Water Standards) superan con un factor de 100 el valor tabulado (el coeficiente 100 representa un factor de dilución y atenuación estimado). En la tabla 2.5 se presentan las

concentraciones límite (CL) permitidas para determinados metales en los extractos obtenidos mediante este método de lixiviación.

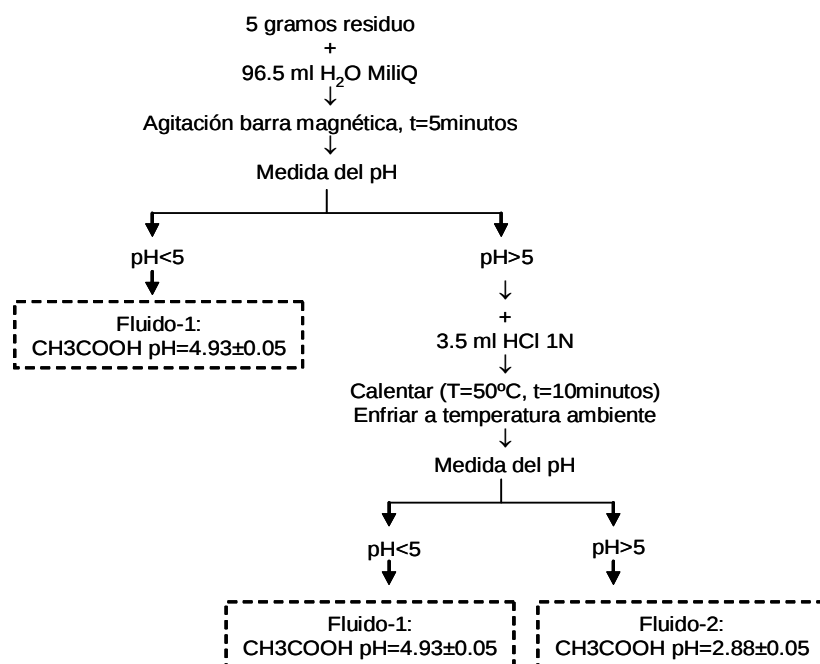


Figura 2.4a. Elección del agente extractante adecuado según el pH del residuo estudiado (TCLP).

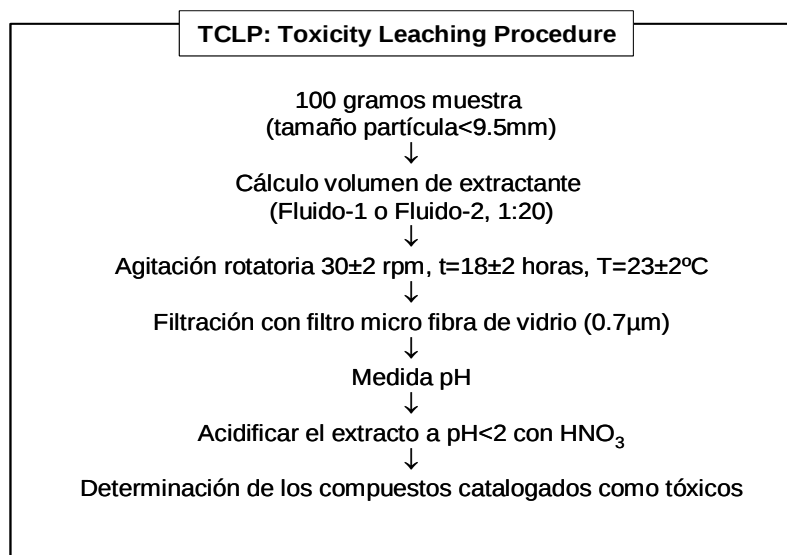


Figura 2.4b. Procedimiento experimental del test de lixiviación TCLP (US-EPA).

Tabla 2.5: Concentraciones máximas permitidas para determinados metales en los extractos obtenidos con el test de lixiviación TCLP.

Elementos	Hg	Cd	Se	Ag	As	Cr	Pb	Ba	Zn
CL	0.2	0.5	5	10	1	10	1.5	200	500
NIPDWS	0.002	0.005	0.05	0.10	0.001	0.10	0.015	2	5

2.1.6. AVS (Acid Volatile Sulfides) EPA-821-R-91-100

Este método es aplicado en sedimentos y residuos que se encuentran en medios reductores. El contenido en “sulfuros volátiles” (sulfuros disueltos en medio ácido) es también un parámetro utilizado en la evaluación de la toxicidad y el posible riesgo ambiental. La idea general de este procedimiento se basa en la determinación de la cantidad de sulfuros disponibles en la muestra de sedimento y la fracción de metal unida a ellos que es liberada durante el ataque.

En la figura 2.5 se representa en términos generales el procedimiento experimental a seguir:

Como se puede apreciar, mediante un tratamiento en medio ácido de la muestra se consiguen extraer los sulfuros volátiles contenidos en ella, los cuales son transformados de nuevo a sulfuro para realizar su determinación (AVS). Paralelamente, se analizan también los metales extraídos simultáneamente con los sulfuros (SEM) en el extracto obtenido mediante el ataque con ácido clorhídrico. Si la relación $SEM/AVS \leq 1$ indicará que la mayor parte de los metales están unidos a los sulfuros presentes en la muestra y por tanto, debido a la baja solubilidad de estas especies, la movilidad de los metales y su posible introducción en el medio será limitada. Por el contrario, relaciones $SEM/AVS > 1$ son indicativas de que el metal se encuentra en la muestra unido mayoritariamente a otras formas más lábiles, pues su posible introducción en el medio en este caso será mayor. En términos generales, el valor del coeficiente SEM/AVS puede ser un buen indicador de la posible biodisponibilidad de los metales en el residuo sólido estudiado (El Bilali et al., 2002; Wen et al., 1999).

No obstante, se debe tener en cuenta, que la aplicación de este método es sólo válida en aquellos residuos anóxicos (no oxidados) ya que la finalidad del procedimiento es la determinación de los sulfuros presentes en la muestra y no de las especies de azufre oxidadas como los sulfatos. Por este motivo se requerirán de técnicas de muestreo y conservación especiales para asegurar que el residuo no tenga contacto con el oxígeno. Durante el

procedimiento de extracción de los sulfuros presentes en la muestra va a ser también necesaria la utilización de una corriente de nitrógeno para evitar la posible oxidación de los sulfuros.

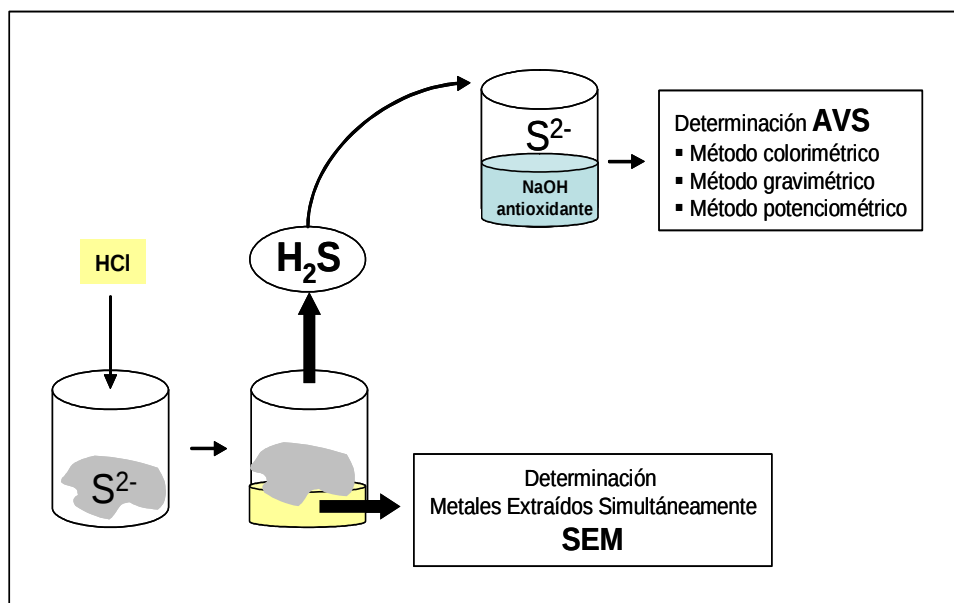


Figura 2.5. Procedimiento experimental para la determinación de los sulfuros volátiles (AVS) y los metales extraídos simultáneamente (SEM).

2.2. Especiación química (EQ)

2.2.1. Especiación

La EQ se define como el proceso de identificación y cuantificación de las diferentes formas químicas y fases, definidas como especies, presentes en un material, (Ure et al., 2002)]. Cuando se habla de especiación aparece una cadena natural de preguntas:

- ▶ ¿Por qué?,
- ▶ ¿Qué?,
- ▶ ¿Dónde? y
- ▶ ¿Cómo?;

Los caminos hacia la respuesta de cada una de estas preguntas en la especiación elemental se muestran esquemáticamente en la figura 2.6.

¿Por qué?

La importancia de la especiación química radica en el hecho que la forma química en que se encuentra un elemento va a influir en la movilidad, almacenamiento, retención, comportamiento frente a otras especies, toxicidad y riesgo ambiental del mismo.

En muchas ocasiones, la determinación del contenido de un elemento solo, no aporta información suficiente para conocer y comprender los procesos biometabólicos, comportamiento ambiental, aplicaciones médicas y toxicidad de estos elementos, sino que, en algunos casos, dicha información puede llegar a ser engañosa.

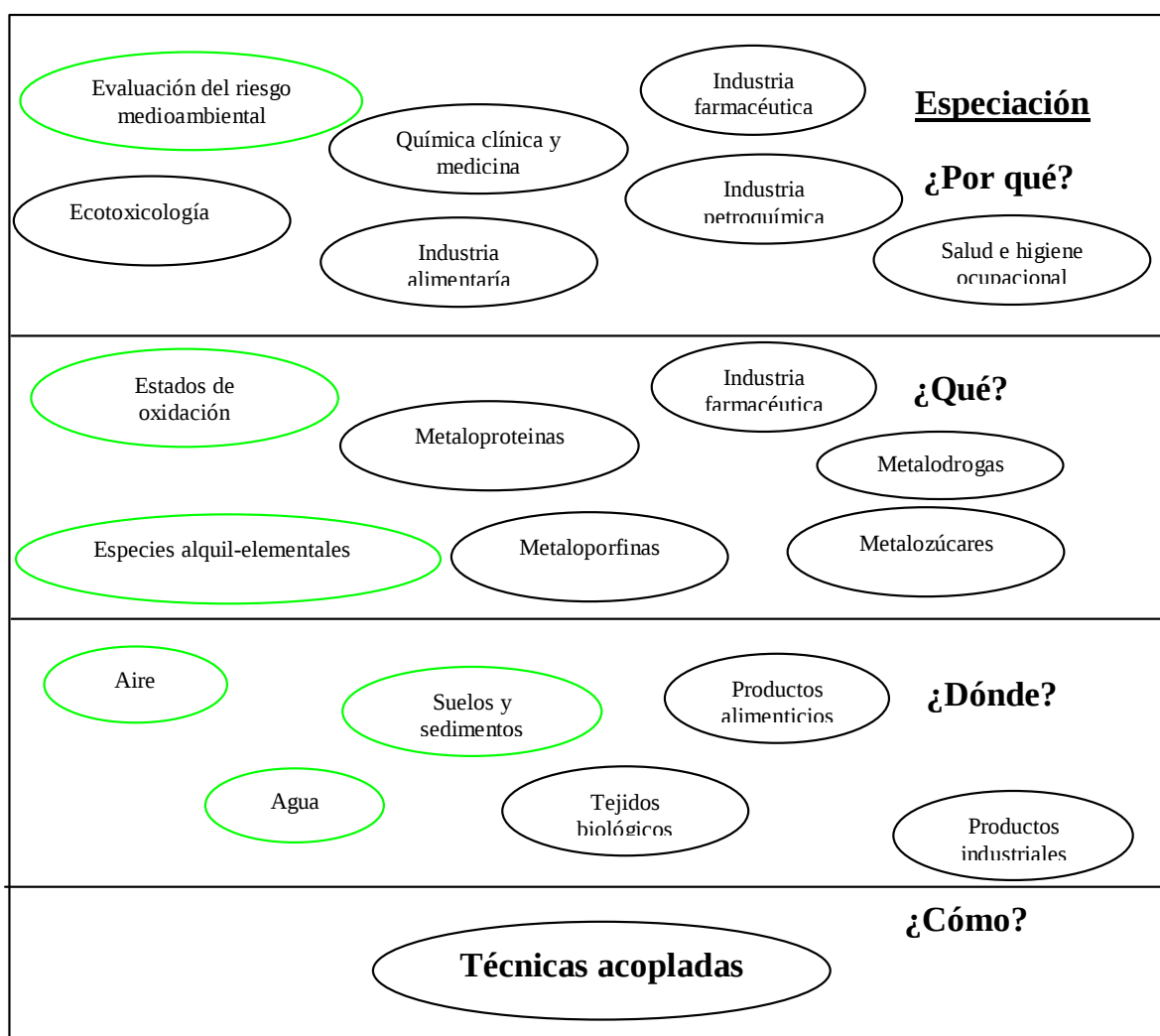


Figura 2.6. El ¿Por qué?, ¿Qué?, ¿Dónde? y ¿Cómo?; de la especiación elemental.

¿Qué?

Las especies de interés desde el punto de vista de la especiación se pueden clasificar en tres categorías:

- i) Estados de oxidación.
- ii) Compuestos órgano-metálicos (biomoléculas)
- iii) Complejos metálicos.

¿Cómo?

En líneas generales, el éxito en la realización de una especiación química depende de dos factores. Primeramente, se ha de estar seguro que se esta determinando el analito deseado y no otra especie (selectividad). En segundo lugar, el limite de detección de la técnica de medida, generalmente instrumental, ha de ser capaz de alcanzar los niveles de analito en la muestra (sensibilidad y ruido del detector).

La especiación química se lleva acabo de forma mayoritaria mediante el empleo de dos técnicas complementarias acopladas, una técnica separativa, proporciona una separación eficiente y adecuada de las distintas formas químicas del elemento, y una técnica de detección y cuantificación de las especies. La selección de la técnica de separación viene determinada por las propiedades fisicoquímicas del analito; (por ejemplo: volatilidad, carga, polaridad, entre otras), mientras que la técnica de detección viene impuesta fundamentalmente por la concentración del analito de la muestra, entre otros factores. El acoplamiento eficaz de esta técnica implica una compatibilidad en la introducción de las muestras y mínimas modificaciones instrumentales. La figura 2.7 muestra los acoplamientos más comunes en la especiación química. Los métodos de separación empleados habitualmente son la cromatografía de gases, la cromatografía liquida de alta resolución y la cromatografía de fluidos supercríticos y la electroforesis capilar. Los sistemas de detección más usados son la espectrometría de absorción atómica y la espectrometría de emisión por plasma, utilizado tanto detección óptica (ICP/AES, MIP) como detección por espectrometría de masas (ICP-

MS). Aunque no existe un acoplamiento ideal para la especiación, si se observa una tendencia a la utilización de los acoplamientos HPLC, ICP-MS y GC-MIP, por ser estos los que proporcionan las mejores características analíticas (Dagnac et al., 1999; Vilano et al., 1998).

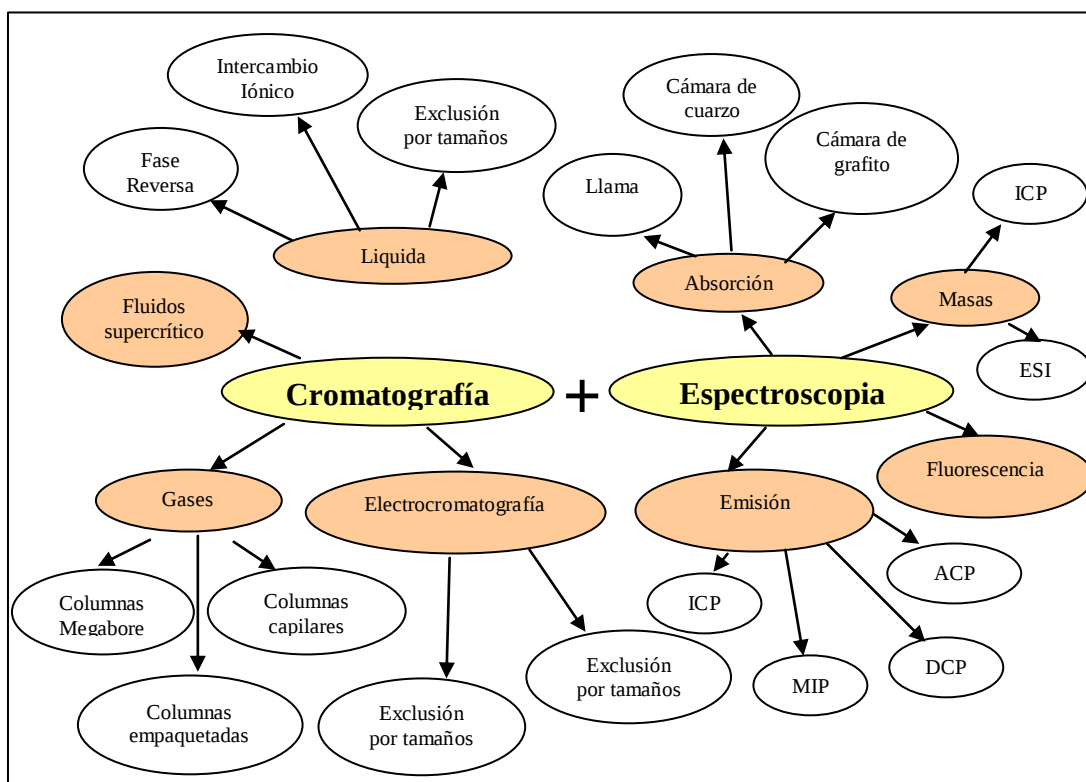


Figura 2.7. Esquema de los acoplamientos de técnicas utilizadas en especiación elemental.

La EQ se enriquece de las contribuciones realizadas en cada unas de las etapas que constituyen el proceso de medida química (tratamiento y preparación de las muestras, adquisición y transducción de la señal y tratamiento de señales y datos).

No cabe duda que la EQ, además de los requerimientos instrumentales y metodológicos mencionados, necesita de una estrecha cooperación entre la química analítica y otras áreas de la química y disciplinas científicas (e.g., geología, toxicología, medicina, alimentación, nutrición, ecología, fisiología vegetal, entre otros). La EQ debe integrar en un futuro a profesionales de todos estos campos con el fin de mejorar el conocimiento sobre la presencia

de las distintas formas químicas de un elemento en los ciclos biológicos y geológicos del mismo, con el objeto de conocer las distintas transformaciones implicadas.

2.3. Fracción química

Teniendo en consideración lo expuesto anteriormente, las especies químicas presentes en materiales sólidos son determinadas tras someter la muestra a una serie de procesos físicos químicos para aislar o solubilizar dichas especies.

En este sentido, la metodología de aislamiento esta basada fundamentalmente en la utilización de procesos de extracción química selectiva, que poseen una metodología común basada en la exposición sucesiva de una misma muestra sólida a soluciones extractantes de fuerza creciente y/o de características diferentes. Estos agentes empleados en los ataques pueden clasificarse, de un modo global de la siguiente manera: (Tessier et al., 1979)

- ▶ Electrolitos inertes concentrados
- ▶ Ácidos débiles
- ▶ Agentes reductores
- ▶ Agentes complejantes
- ▶ Agentes oxidantes
- ▶ Ácidos fuertes

Además del orden de aplicación de las soluciones también puede variar el resto de condiciones experimentales (como por ejemplo la duración temporal de los ataques, la temperatura o las condiciones de agitación). Todo ello siempre en función de los objetivos perseguidos en cada estudio concreto.

Se ha de señalar, que hasta la fecha todavía no existe una secuencia de aplicación de estas soluciones reactivas plenamente aceptada, ni todos los métodos desarrollados incluyendo la totalidad de los agentes citados en la lista anterior. Todo ello condiciona que los distintos protocolos de extracción secuencial consultados emplean un conjunto de reactivos seleccionados en función de sus objetivos particulares, que se aplican además según un orden determinado por los autores dependiendo de factores de diversa índole (naturaleza y composición de la

muestra sólida, fracciones específicas de la muestra que se desea extraer). Las fracciones y los reactivos extractantes asociados que con mayor frecuencia son considerados dentro de los procedimientos de fraccionamiento, se discuten a continuación:

2.3.1. Fracción soluble (FSA)

La FSA también denominada solución del suelo, contienen las especies solubles en agua, fundamentalmente iones libres o complejados por la materia orgánica soluble y otros constituyentes. La extracción de esta fracción comporta la liberación de la mayor parte de las sales solubles y solutos atrapados y presentes en las aguas intersticial, o en forma de films adheridos a las superficies del sustrato. Dada su naturaleza y la fácil lixiviación de dicha fracción, el contenido es estimado como el más móvil y potencialmente disponible. Sin embargo, dicha fracción presenta problemas por una parte asociado al poco carácter taponante del medio extraído, como problemas asociados a la determinación de los metales presentes, ya que con frecuencia, se encuentran en concentraciones inferiores a los límites de cuantificación de las técnicas de instrumentación comúnmente empleadas. Por lo general, el contenido de esta fracción con respecto al pseudototal no suele ser superior al 0.5%. Los procedimientos comunes para llevar a cabo su extracción no requieren de la utilización de extractantes sino más bien de procedimientos físicos como la centrifugación, desplazamiento, filtración (Sanders, 1983)

Podría considerarse que en muestras con un porcentaje de humedad bastante reducido, una extracción con agua podría tener similitud al contenido de la solución del suelo, sin embargo, dichos extractos conllevan a una serie de cambios como consecuencia de los procesos de rehumidificación del material que inducen una falta de similitud con la solución del suelo inicial. Por otra parte, el contenido iónico de una extracción con agua con respecto a la solución del suelo, dista mucho de la semejanza, de forma que extracciones alternativas utilizando soluciones salinas neutras como cloruro de calcio o nitrato de sodio son frecuentemente

empleadas. No obstante dichos reactivos no actúan preferentemente sobre la fracción soluble, sino más bien sobre la fracción intercambiable.

2.3.2. Fracción intercambiable (FINT)

Asociados a la FINT se encuentran los metales adsorbidos o retenidos en la superficie de las partículas de los sólidos por interacciones electrostáticas débiles, metales liberables por procesos de intercambio iónico y metales que puedan coprecipitar en presencia de carbonatos. Mediante cambios de las condiciones de acidez del medio, la composición iónica o la aparición de procesos de adsorción-desorción, se puede variar la movilidad de los metales asociados a esta fracción, la presencia de los cuales, acostumbra a ser minoritaria a excepción de muestras con un grado de contaminación considerable. Por lo general, se estiman contenidos, en dicha fracción del orden de 2% respecto al contenidos pseudototal. La extracción de los metales asociados a esta fracción se lleva a cabo utilizando disoluciones extractantes preparadas a partir de sales neutras como las mostradas en la tabla 2.6.

El empleo de estos electrolitos promueve el desplazamiento de los iones metálicos asociados a los lugares cargados negativamente de la superficie de las partículas por atracción electrostática, no obstante estos electrolitos no suscitan la desintegración de los fragmentos minerales ni la disolución gradual de los componentes solubles del sustrato, como por ejemplo el $MgCl_2$, el cual no ataca a la materia orgánica, los silicatos o los sulfuros (Tessier et al., 1979; Pickering 1986). En algunos de los extractantes, el papel complejante del anión es importante ya que aumentan la liberación de iones metálicos, como es el caso de los aniones cloruros. Generalmente, disoluciones concentradas, aproximadamente 1 molar, se emplean en dichas extracciones, aunque en algunos casos, soluciones más diluidas y más representativas del contenido salino en sistemas reales son empleadas. No obstante en algunos casos, soluciones concentradas de algunos extractantes, como por ejemplo el NH_4Cl empleado para tratar sustratos con capacidades tamponantes reducidas, puede disminuir suficientemente el pH para originar la hidrólisis de las arcillas como consecuencia del proceso competitivo

ejercida por los H^+ . Entre todos los extractantes citados, el más utilizado suele ser el NH_4OAc , ya que por una parte promueve el desplazamiento por intercambio iónico de los iones en la interfase de la vermiculita, mientras que por otra parte, los complejos metálicos que se forman con los iones acetato son más estables que los cloruros. En definitiva, se favorece el intercambio y se reduce la readsorción o precipitación de los iones metálicos solubilizados.

Tabla 2.6: Reactivos comúnmente utilizados para la extracción de metales asociados a la fracción intercambiable.

Reactivos	Molaridad	pH	Ref.
$MgCl_2$	1	7	(Tessier et al., 1979)
	1	7	(Harrington et al., 1998; Ure, 1996)
NH_4OAc	1	8	(Lin, 1997)
	0.01	7	(Arunachalam et al., 1996)
$NaNO_3$	0.1	7	Gupta, 1993)
$BaCl_2$	1	7	(Gleyzes et al., 2002)
$AlCl_3$	0.3	6-7	(Sahuquillo et al., 2003)
	1	7	(Gleyzes et al., 2002)
$Mg(NO_3)_2$	0.5	7	(Gleyzes et al., 2002)
	0.1	7	(Khishnamurti et al., 1995)
$CaCl_2$	0.01	7	(McGrath et al., 1992)
KNO_3	1	7	(Gupta et al., 1993)
$Ca(NO_3)_2$	0.1	7	(Gleyzes et al., 2002)
NH_4Cl	1	7	(Rigol et al., 1999)
$NH_4(NO_3)$	1	7	(Gleyzes et al., 2002)

2.3.3. Fracción asociada a los carbonatos (FAC)

En esta fracción los metales que se liberan están coprecipitados con minerales carbonatados aunque también, metales adsorbidos específicamente sobre la superficie de arcillas, la materia orgánica y los oxihidróxidos de Fe y Mn han sido asociados a esta fracción como consecuencia de la falta de selectividad de los reactivos extractantes empleados (McGrath et al., 1992). Dicha fracción es sensible a los cambios de pH, liberando los metales asociados a través de procesos de disolución de los carbonatos a pH cercanos

e inferiores a 5. Para ello se utilizan los siguientes reactivos que se muestran en la tabla 2.7.

Tabla 2.7: Reactivos comúnmente empleados para la extracción de metales asociados a la fracción de los carbonatos.

Reactivos	Molaridad	pH	Ref.
NaOAc/HAcO	1	5	(Tessier et al., 1979; Ure, 1996;
Tamponado		4.74	Khishnamurti et al., 1995; Pickering, 1986)
HAcO no tamponado	0.1	2.85	(Arunachalam et al., 1996)
	0.5	2.45	(Farrah et al., 1993)
	1	2.3	(Elejalde et al., 1995; Barona et al., 1996; Gupta et al., 1975)
EDTA	0.05	7	(McGrath et al., 1992; Steele, 1998)

Comúnmente, una solución tampón concentrada (a 1 Molar) a pH 5 de NaOAc/HAcO es utilizado como reactivo extractante, ya que aproximadamente un 99% de Ca^{2+} asociado a carbonato de calcio es extraído. La falta de selectividad atribuida a este reactivo puede ser objetada al considerar que el contenido de Fe y Mn en dichos extractos puede proceder de los carbonatos de dichos metales y no de los oxihidróxidos (Van valin et al., 1982). En otros casos, el Fe y Mn hallados en dicha fracción se encontró en un estado reducido, por lo tanto no procedente de un ataque parcial a los óxidos de Fe/Mn. (Pickering, 1986). A concentraciones mas reducidas (0.4 Molar), se ha observado que la extracción puede ser eficiente para sustratos con un contenido reducido de carbonatos, pero resulta incompleta cuando la presencia de carbonatos supera el 16%. De hecho, la eficiencia de la disolución de los carbonatos depende de parámetros como el tamaño de partícula, la composición inicial y naturaleza de los carbonatos o la cantidad de muestra (Gleyzes et al., 2002). Reducir la relación sólido: volumen, adaptándola al contenido de carbonato inicial de la muestra, aumentar la concentración de la solución tampón. A ajustar el pH durante la extracción o incrementar el tiempo de extracción son modificaciones que pueden mejorar la eficiencia de la extracción (Kunze, 1965). En otros casos, se recomienda la utilización de soluciones de ácido acético sin tamponar. Sin embargo, dicho reactivo es incluso menos específico puesto que puede

producirse el ataque de los silicatos y particularmente de zeolitas (Pickering, 1986).

2.3.4. Fracción asociada a los óxidos de Fe y Mn (FAOFeMn)

Los óxidos de Fe y Mn actúan como secuestradores de metales traza a través de diferentes mecanismos, como por ejemplo, la coprecipitación, adsorción, intercambio iónico o penetración en la red cristalina (Hall et al., 1996). Los iones metálicos asociados a dichos óxidos pueden presentarse en forma intercambiable o débilmente adsorbidos, moderadamente fijados en óxidos amorfos o fuertemente enlazados en minerales como la goethita. Bajo condiciones anóxicas (EH bajos, por lo tanto se favorecen los procesos de reducción). Los oxihidróxidos de Fe y Mn son termodinámicamente inestables, por lo que controlando el pE y el pH de los reactivos extractantes, puede producirse la disolución de alguna o todas las fase metal-óxido.

Los reactivos utilizados para la evaluación de esta fracción suelen ser agentes reductores con un ligando capaz de retener los iones liberados en forma soluble. La eficiencia de este ligando vendrá determinada por su potencial de reducción y su capacidad para atacar las diferentes formas cristalinas de los oxihidróxidos de Fe y Mn. Considerando la presencia de óxidos cristalinos y amorfos con diferentes solubilidades, el proceso de extracción puede producirse en dos o tres etapas diferenciadas incluyendo los óxidos fácilmente reducibles (óxidos de manganeso), los óxidos moderadamente reducibles (óxidos amorfos de hierro) y los óxidos menos solubles (óxidos cristalinos de hierro).

Existe una amplia variedad de reactivos utilizados para aislar los elementos asociados a esta fracción tal y como se puede apreciar en la tabla 2.8. No obstante, dependiendo del reactivo extractante empleado para disolver los oxihidróxidos, especialmente en el caso de reactivos ácidos, se puede favorecer el ataque de los silicatos, principalmente si el tamaño de partícula es reducido, con lo que la selectividad del reactivo se ve mermada (Pickering, 1986).

Tabla 2.8: Reactivos comúnmente empleados para la extracción de metales asociados a óxidos de Fe y Mn.

Reactivos	Molaridad	pH	T(C)	Tiempo	Tipo de oxido extraído	Medio	Ref.
NH ₂ OH HCl	0.04	2	96	6 h	Fe y Mn		(Tessier et al., 1979;
HAcO 25% v/v			80				Lo, 1998;
		2	20		Mn		Rigol et al.,
		2	100	3 h	Fe moder. Reducible		1999;
	0.1	2	96	6 h	Fe		(Arunachalam et al., 1996)
			20	4 h			(Gleyzes et al., 2002)
			98	1 h	Fe y Mn		
	0.25	1.7	96	6 h	Fe y Mn amorfos Algunos cristalinos de Fe		(Gleyzes et al., 2002)
HAcO	0.5	2.4	20	24 h	Fe y Mn Fácilmente reducible		(Farrah et al.,1993)
HNO ₃	0.01	2	20	30 min.	Mn		(Chao, 1972; Berti et al., 1997;
		2	25	45 min.	Fe, fácilmente reducible	Mn	Khishnamurti et al., 1995)
HCl	0.25				Fe, carbonatos	Mn	(Chao, 1972;
		< 1	50	30 min. 40 min.	Fe amorfos		Ribeiro et al., 1997;
NH ₄ C ₂ O ₄	0.2	3	20		Fe amorfos	Oscuridad	(Khishnamurti et al., 1995;
		3.3	20	4 h	Fe amorfos, Al y silicatos	Oscuridad Ultravioleta	Sondag et al., 1981)
H ₂ C ₂ O	0.2	3.3	60		Fe		
		3	20	24 h	Fe, Mn moder.		

reducibles							
NH ₄ C ₂ O ₄	0.2						(Shuman,
H ₂ C ₂ O	0.2	3	97	30 min	Fe cristalinos		1982)
Ácido	0.1						
ascórbico							
NH ₄ C ₂ O ₄	0.2	3.3	20	4 h	Fe amorfos	Oscuridad	(Thorming
							et al.,
							1998)
NH ₄ C ₂ O ₄	0.2	3	100	30 min.	Fe cristalinos		(Shuman,
Ácido	0.1						1982;
ascórbico							Thorming
							et al.,
							1998)
NH ₄ C ₂ O ₄	0.175	3.2	20	15 h	Fe y Al		(Ma et
H ₂ C ₂ O ₄	0.1	5		2 h			al.,1995;)
		3.2	20	4 h	Fe amorfos y Al	Oscuridad	(Ma et
		5	100	30 min.	Fe amorfos y Al		al.,1997)
		3.2	20	4 h	Fe	Oscuridad	(Suski et
		5					al.,1997)

Entre ellos cabe destacar el cloruro de hidroxilamina disuelto en ácido acético o ácido nítrico. La capacidad de este reactivo para disolver los diferentes óxidos dependerá del pH del extractante, la concentración del reactivo, el tiempo de extracción o la temperatura de esta extracción. De este modo, mientras la disolución de los óxidos de Mn es un proceso fácil y rápido, la cantidad de óxidos de Fe disueltos es bastante reducida. Un aumento de la concentración del reactivo o el tiempo de extracción favorecerá la cantidad de Fe liberada y por tanto la cantidad de óxidos disueltos. Si se reduce mas el pH, también se puede favorecer un aumento de la disolución, no obstante, también se promoverá una disolución colateral de los aluminosilicatos, es decir la fracción residual, reduciendo la selectividad del extractante (Tessier et al., 1979). Este ataque se ve minimizado al utilizar el cloruro de hidroxilamina en una solución taponada con ácido acético o citrato sodio. En el primer caso, se evitan los procesos de readsorción, favoreciendo una ruptura de los enlaces de los metales traza con los óxidos amorfos y pobremente cristalinos de Fe sin atacar la fracción de la materia orgánica (Cabral et al., 1998), mientras que el segundo caso, se favorece un incremento de la disolución de los óxidos amorfo de Fe. Otra alternativa, se basa en llevar a cabo la extracción a temperatura elevada (96-100 °C). En este caso, dependiendo del contenido total de Fe, la eficiencia de la extracción será muy variable y se requerirán extracciones adicionales

para completar dicha extracción (Coetzee, 1993; La Force, 2000). Otro extractante empleado es la combinación de soluciones taponadas de oxalato / ácido oxálico, las cuales permite una extracción mas selectiva de los diferentes óxidos de hierro gracias a las elevadas constantes de complejación para el Fe^{+3} y Fe^{+2} , así como su bajo potencial de reducción ($E^0 = -0.38\text{V}$). La acción de este reactivo se encuentra catalizado por la luz, de forma que en la oscuridad y a temperatura ambiente, se provoca la disolución de los óxidos amorfos la cual se ha observado que depende de la naturaleza y concentración de grupos hidroxilo en la superficie (Stanjek et al., 1992). En caso contrario, y bajo el efecto catalítico de la luz UV, se acelera el ataque de los óxidos de Fe cristalinos (Shuman, 1982). Pero la efectividad de dicho extractante depende del uso adicional de un compuesto reductor como el ácido ascórbico y a un aumento de la temperatura, pero este reactivo presenta inconvenientes debido a la formación de complejos estables de Al (Shuman, 1982) y a la extracción de Fe de los posibles compuestos orgánicos (Chao, 1972), induciendo la correspondiente sobreestimación del contenido de metales en la fracción de óxidos cristalinos de Fe.

2.3.5. Fracción asociada a la materia orgánica y sulfuros (FAMOS)

Los EPTS, se presenta asociados o incorporados a la materia orgánica, como recubrimiento de las partículas minerales, o como detritos de la biota o los organismos vivos, en estos últimos casos, como consecuencia de los procesos de bioacumulación. En los suelos y sedimentos, el contenido orgánico se encuentra constituido por los ácidos húmicos, fúlvicos y sustancias no húmicas como los carbohidratos, proteínas, péptidos, aminoácidos, ceras, grasas y resinas. Bajo condiciones oxidantes, se origina la degradación de la materia orgánica así como también de los sulfuros con la consecuente liberación de los EPTs (metales, metales pesados, metales trazas) adsorbidos. Siendo los agentes extractantes más utilizados los siguientes, tabla 2.9.

Sin embargo la utilización de uno u otro reactivo y la eficiencia resultante de la extracción dependerá de las fracciones que con anterioridad hayan sido tratadas. Entre los extractantes citados, cabe destacar el

peroxido de hidrógeno, normalmente diluido o estabilizado en soluciones ácidas de ácido nítrico para evitar la readsorción por parte de posibles óxidos de hierro liberados en el transcurso de la oxidación y que podría suceder a pH elevados. Generalmente, tras la oxidación, se suele llevar a cabo una extracción con NH_4OAc acidificado para evitar la readsorción. No obstante, el peroxido de hidrógeno presenta una serie de inconvenientes como la lentitud de la oxidación, por lo que requiere un calentamiento prolongado y en varias etapas para que la extracción sea efectiva en cierta medida. Por otra parte, en general no se consigue una destrucción total de la materia orgánica y los sulfuros son solo parcialmente disueltos (Tessier et al., 1979), pero existen otros inconvenientes adicionales como el producto mayoritario de la oxidación como es el ácido oxálico capaz de disolver óxidos de hierro remanentes los cuales generan los consecuentes oxalatos que coprecipitaran los metales liberados (Pickering, 1986). Como contrapartida, la posibilidad de eliminar el exceso del agente extractante por medio de la evaporación, con los cambios de temperatura en las diferentes fases; lo que favorecería el uso de este extractante.

Tabla 2.9: Reactivos comúnmente empleados para la extracción de metales asociados a la materia orgánica.

Reactivos	Molaridad	Procedimiento	Posicionamiento entre etapas	Referencia
H_2O_2 , pH = 2 HNO_3	30% 0.02	2 h - 85 °C	Tras destrucción de óxidos de	(Tessier, et al.,
		3 h - 85 °C enfriar	Fe y Mn	1972;
			Tras extracción de óxidos de Mn	Arunachalam
			y antes disolución de óxidos de	et al., 1996 ;
			Fe	Farrah et al.,
				1993)
		5 h - T° ambiente	Tras intercambiable.	(Gleyzes et
		1 h - 98 °C	Entre extracción de los óxidos	al., 2002)
			de Fe y Mn.	
H_2O_2	30%	5 h - 85 °C, por duplicado	Tras carbonatos antes de la extracción del Fe	(Ma et al., 1997)
NaClO , pH=8.5	0.7	Hervir 30 min. Por duplicado	Tras intercambiable.	(Shuman, 1993; Zhang,

		40 min. En placa calefactora.		1996)
		3 extracciones de 15 min. a 95 °C		(Gleyzes et al., 2002)
NaOH	0.5	16 h a T ⁰ ambiente	Tras intercambiable	(McGrath et al., 1992)
			Antes de los carbonatos.	(Ghode et al., 1995)
Na ₄ P ₂ O ₇ , pH=10	0.1	24 h a T ⁰ ambiente	Entre extracciones de óxidos de Fe y Mn.	(Berti et al., 1997)
		20 h a T ⁰ ambiente	Antes de las extracciones de los óxidos	(Khishnamurti et al., 1995)
		16 h a T ⁰ ambiente	Antes de las extracciones de los carbonatos	(Gleyzes et al., 2002)
K ₄ P ₂ O ₇ , pH=10	0.1	24 h a T ⁰ ambiente	Entre extracciones de óxidos de Fe y Mn.	(Ribeiro et al., 1997)

El hipoclorito sódico es otro reactivo utilizado en soluciones alcalinas es decir a pH 8 a 9.5 a elevadas temperaturas, el cual presente una mayor efectividad en la destrucción de la materia orgánica sin atacar a los aluminosilicatos. Dicha extracción se efectúa en cortos periodos de tiempo y de forma repetitiva para conseguir una disolución eficiente, dada la inestabilidad del reactivo. No obstante la disolución del material húmico con bases fuertes se asocia por otra parte a la precipitación de los hidróxidos de los metales traza liberados, subestimando consecuentemente la cantidad real liberada.

La utilización del pirofosfato sódico o hidróxido sódico cumplen la función de promover la dispersión de los coloides orgánicos, pero al mismo tiempo inducen la extracción de óxidos de hierro y el ataque de aluminosilicatos y arcillas, así como la inducción de la precipitación de los hidróxidos de los elementos traza liberados, lo cual limita su aplicabilidad.

Por ultimo la utilización de ácidos concentrados o combinaciones de ácidos mejora la disolución de la materia orgánica y los sulfuros, pero la selectividad de la extracción se ve reducida al atacar la fracción residual.

2.3.6. Fracción residual (FR)

La FR se encuentra conformada por aluminosilicatos, materia orgánica refractaria, arcillas, minerales primarios y secundarios que contienen los metales pesados y elementos trazas en el interior de la red cristalina. Estos elementos traza se caracterizan por ser poco disponibles o bien de carácter inerte, dado que su movilización únicamente es posible bajo condiciones extremas. Para la estimación del contenido de dicha fracción se acostumbra a utilizar ácidos concentrados o mezclas de ellos, como el HNO_3 , HCl , HClO_4 y el HF .

Para la estimación de dicha fracción por lo general se emplea digestiones a altas temperaturas y presión utilizando recipientes sellados de teflón, polipropileno, bombas de teflón o vasos de digestión en horno microondas. Procedimientos alternativos evalúan esta fracción como la diferencia entre el contenido total de la muestra menos la cantidad total extraída tras las diferentes etapas de un esquema de extracción secuencial. Los reactivos más empleados para esta fracción se muestran en la tabla 2.10.

Tabla 2.10: Reactivos comúnmente empleados para la extracción de metales asociados a la fracción residual.

Reactivo	Muestras digerida	Referencia
HF, HClO_4	Sedimentos	(Tessier, et al., 1972)
	Sedimentos, suelos	(Bombach, et al., 1994)
HF, HNO_3 , HCl	Sedimentos	(Maíz, et al., 1997).
	suelos	
HNO_3 , HCl	Suelos	(Lin, 1997)
	Fangos	(McGrath et al., 1992)

	Residual	(Gleyzes et al., 2002)
HClO ₄ , HNO ₃ ,	Suelos	(Obrador et al., 1997)
HClO ₄ , HNO ₃ , HF	Sedimentos	(Gupta, 1975)
HF, HNO ₃	Fangos	(Obrador et al., 1997)
H ₂ S ₂ O ₄ , HClO ₄ , HF, HNO ₃	Suelos	(Ma et al., 1997)
	Sedimentos	(Gleyzes et al., 2002)
HNO ₃	Suelos	(Ribeiro et al., 1997)
	Fangos	(Ghode et al., 1995)
HNO ₃ , H ₂ O ₂	Sedimentos	(Gleyzes et al., 2002)

CAPITULO III

ZONAS DE MUESTREO



En la realización de este estudio, se han empleado diferentes tipos de muestras: dos muestras compuestas de residuos metalúrgicos del proceso de flotación, una de estas muestras es de La Sierra Minera de Cartagena La Unión en España y la otra de la Cuenca alta del Río Santa en Perú. Las muestras de Perú y España corresponden a dos yacimientos de sulfuros metálicos ricos en plomo y zinc. La mena metálica que se explotaba en ambos países estaba formada mayoritariamente por galena (PbS) y esfalerita (ZnS). Se han usado 12 muestras correspondientes a dos perfiles de dos yacimientos minerales de Ni. Seis muestras del yacimiento Loma Caribe de la Republica Dominicana y otros seis del Yacimiento Punta Gorda, municipio de Moa, provincia de Holguín, Cuba. Además, se emplean los resultados de otros estudios realizados con los mismos materiales para el análisis y discusión de los resultados del presente trabajo.

El elemento o característica común que se ha utilizado es que las muestras seleccionadas para su estudio presentan un pH similar y superior a 5. En el caso de las muestras de Cuba y Republica Dominicana se corresponden con dos yacimientos de níquel los cuales tienen sus particularidades específicas que se detallan en la descripción de cada una de las áreas que se realiza a continuación. En cada una de las áreas se resaltan los rasgos geológicos, hidrogeológicos y mineros que se consideran más significativos y que dan un marco de referencia por si los interesados en la tesis quieren profundizar en la problemática real existente en cada zona.

3.1. España

Ubicación geográfica

Geográficamente La Sierra de Cartagena-La Unión (SE Península Ibérica) se encuentra en los términos municipales de Cartagena y La Unión. La actividad extractiva cesó en 1991 debido a la presión económica, social y ambiental. En la actualidad, el área de estudio en su mayor parte es una zona minera abandonada, que constituye un gran riesgo ambiental tanto para la propia Sierra como para su área de influencia, donde se incluyen zonas de interés ambiental nacional e internacional como es el lago Mar Menor y el Mar Mediterráneo (figura 3.1).

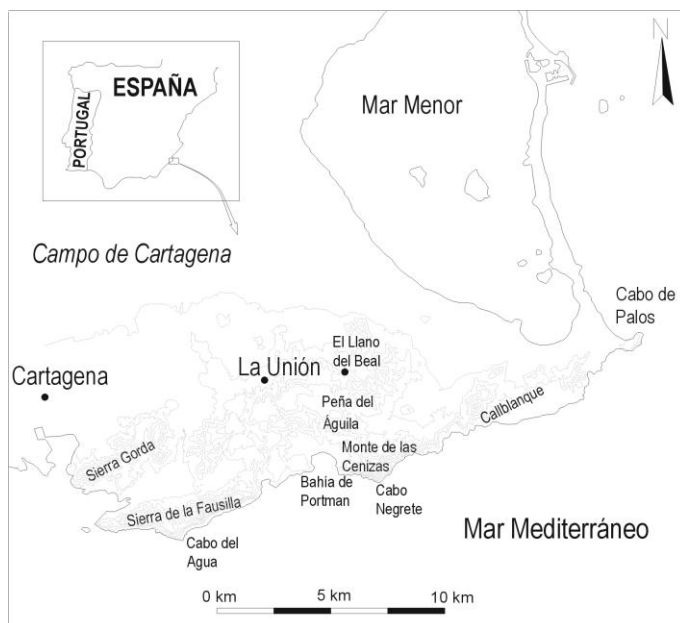


Figura 3.1. Situación geográfica del área Sierra Minera de Cartagena La Unión, Murcia, España.

Geología

Geológicamente forma parte de las Zonas Internas de la Cordillera Bética (figura 3.2). Está constituida por la superposición de tres mantos complejos de material metamórfico, y contenía una de las mayores acumulaciones Pb-Zn de la Península Ibérica.

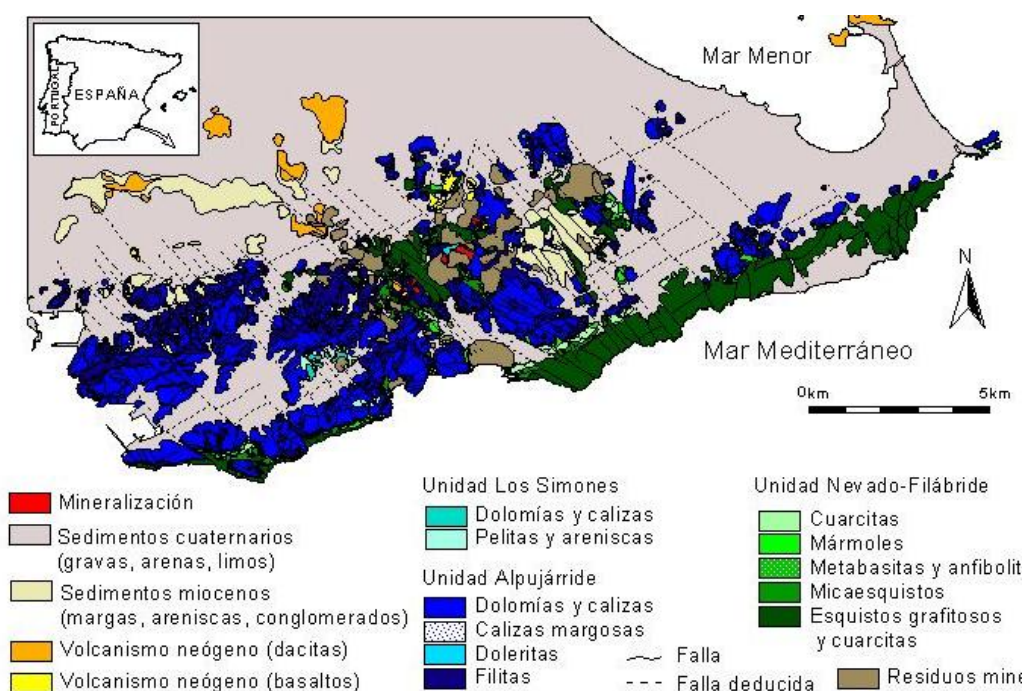


Figura 3.2. Mapa geológico del área de estudio (Robles-Arenas et al. 2006).

Debido a la presencia de estos yacimientos minerales ha sido distrito minero desde hace más de 2500 años. Durante este periodo se han excavado 12 cortas o tajos mineros, más de 3000 pozos mineros de los cuales existen en la actualidad 1902 (García, 2004), se desconoce el número de kilómetros de galerías que hayan podido ser construidas. Durante ese periodo se han generado 2,351 acumulaciones de residuos minero-metalúrgicos que representan un volumen superior a los 170 millones de metros cúbicos. En la figura 3.3 se puede observar los diferentes tipos de residuos.

Composición mineralógica de los residuos

En la tabla 3.1 se dan los valores semicuantitativos de la composición mineralógica de los residuos de flotación. Se puede comprobar la existencia de una gran cantidad de minerales de sulfuros.

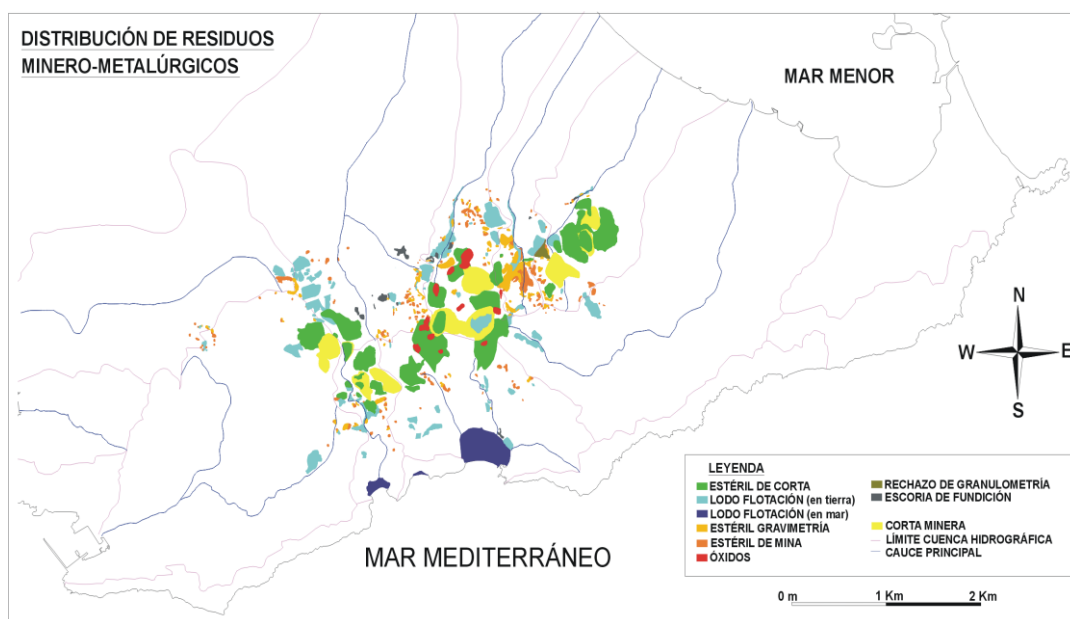


Figura 3.3. Distribución espacial de los diferentes tipos de residuos, existentes en la Sierra Minera de Cartagena la Unión (Robles Arena et al., 2006).

Tabla 3.1: Composición mineralógica de los residuos de flotación existente en la sierra minera de Cartagena la Unión (García, 2004)

Mineral	Lodos de flotación		Mineral	Lodos de flotación	
	En tierra	En mar		En tierra	En mar
Hematita	11.4	6.6	Pirrotina	Trace	Trace
Magnetita	6.1	4.1	Pirita	7.1	6.1
Galena	4.2	Trace	Cuarzo	13.2	14.6
Greenalita	Trace	Trace	Chlorita	3.1	2.1
Esfalerita	Trace	1.2	Feldespató- Ca	1.6	1.2
Chalcopirita	1.5	1.2	Feldespató- Na-Ca	1.7	1.3
			Siderita	Trace	Trace

Hidrogeología

El acuífero fracturado Sierra de Cartagena-La Unión es muy heterogéneo. Está constituido por material metamórfico y detrítico, principalmente esquistos, cuarcitas, filitas, y material carbonatado, altamente fracturado por la acción tectónica y las actividades mineras. El espesor varía entre 400-800 m. Los límites del acuífero no se pueden definir con precisión, ya que se extiende bajo el mar Mediterráneo por el Sur y constituye el basamento de la cuenca del Campo de Cartagena por el Norte. De acuerdo a los datos piezométricos e hidroquímicos, el acuífero se encuentra compartimentado en cuatro bloques hidrogeológicos delimitados por fallas del sistema N-130. La principal dirección de flujo es prácticamente paralela al sistema de fallas N-130; debido al flujo preferente a lo largo de fallas de este sistema y de galería mineras. Las galerías mineras mayoritariamente siguen esta dirección, ya que el emplazamiento de la mineralización explotada por minería subterránea se encuentra asociada a fallas de este sistema. Como se muestra en la figura 3.4., la superficie piezométrica reproduce aproximadamente la superficie topográfica, describe una forma de domo bajo la alineación que describen las cortas mineras, indicativo de la zona donde se produce la recarga del acuífero. La infiltración del agua de lluvia está favorecida en esta zona por la alta fracturación de origen antrópico del terreno. La misma tendencia piezométrica en piezometrías realizados con datos históricos.

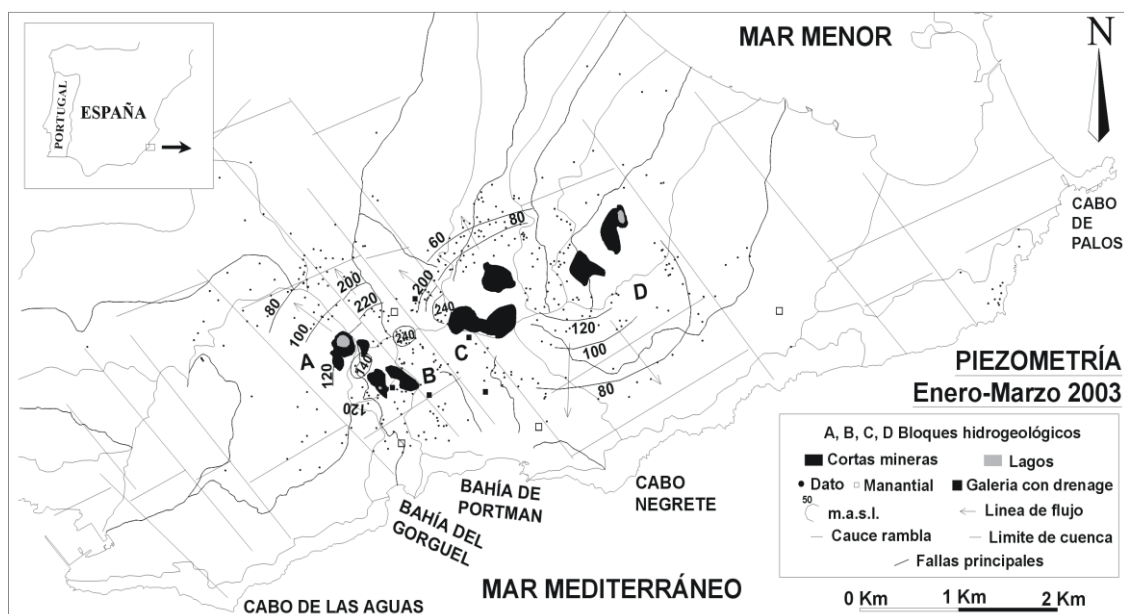


Figura 3.4. Mapa piezométrico de la Sierra Minera de Cartagena La Unión (Robles-Arena et al., 2006).

Composición química de las aguas subterráneas

De acuerdo con los trabajos desarrollados por García (2004), Robles -Arena et al, (2006) se ha podido conocer en detalle la composición química de las aguas subterráneas. En la tabla 3.2 se muestran los valores paramétricos para consumo humano de la normativa española y europea junto con los rangos de variación (valores medios, máximos, mínimos y desviación estándar) de las propiedades físico-químicas determinadas en las 108 muestras de aguas analizadas. El 90 % de las muestras presenta una concentración de sulfato superior a la permitida, un 78 % supera la conductividad eléctrica, un 77 % supera la concentración admisible de Mn y un 30 % de las muestras queda fuera del rango de pH permitido.

El 90 % de las muestras se clasifican como muy duras (>540 ppm de CaCO_3 , alcanzando valores superiores a los 15 000 ppm de CaCO_3). Un 7 % de las muestras son duras (320-540 ppm de CaCO_3) y se localizan en la vertiente septentrional de la Sierra de Cartagena-La Unión principalmente. Las muestras correspondientes a los manantiales de La Fuente y El Chorrillo presentan una dureza muy blanda y semiblanda respectivamente.

Mayor información sobre las características de esta zona seleccionada se puede encontrar en los trabajos de García (2004),

Tabla 3.2: Rangos de variación de las diferentes propiedades físico-químicas del agua subterránea: valor medio (Med), valor mínimo (Min), valor máximo (Max), desviación típica (DT) y valores paramétricos (v. p.), niveles máximos marcados por cada normativa, * española (R. D. 140/2003) y ** europea (98/83/CE).

	Med	Máx	Mín	D T	v. p. *	v. p. **
CE (mS/cm)	5081.3	21700.0	1007.0	3610.6	2500	2500
pH	6.3	7.8	2.0	1.6	6.5-9.5	6.5-9.5
TAC (mg/l HCO_3^-) ⁽²⁾	184.7	854.8	0.0	160.4	30	
Dureza (mg/l CaCO_3) ⁽²⁾	2557.0	15742.5	296.2	2294.7	60	
TSD (mg/l)	5395.8	43599.5	783.9	5675.7		
CO_3H^- (mg/l)	225.2	1042.0	0.0	195.3		
SO_4^- (mg/l)	3067.5	40310.0	54.7	4816.9	250	250
Cl^- (mg/l)	757.5	5756.5	65.9	942.0	250	250
NO_3^- (mg/l)	8.8	136.2	0.0	18.6	50	50
Na^+ (mg/l)	373.6	1980.0	49.2	327.8	200	200
$\text{K}^{+ (2)}$ (mg/l)	24.1	319.8	3.4	37.5	150	
$\text{Ca}^{++ (1)}$ (mg/l)	354.4	738.7	52.8	180.4	200	
$\text{Mg}^{++ (2)}$ (mg/l)	396.7	3549.5	16.2	500.2	50	
NH_4^+ (mg/l)	0.9	37.2	0.0	4.4	0.5	0.5
Cd (mg/l)	0.3	8.0	0.0	1.1	0.005	0.005
Ni (mg/l)	0.2	3.8	0.0	0.6	0.020	0.020
Pb (mg/l)	0.1	2.8	0.0	0.4	0.025	0.025
Sr (mg/l)	2.5	9.4	0.3	1.9		
Zn ⁽²⁾ (mg/l)	152.7	4093.1	0.0	566.3	5	
Boro (mg/l)	0.5	5.8	0.0	0.7	1.000	1.000
Hierro (mg/l)	19.3	1263.0	0.0	128.1	0.200	0.200
Manganeso (mg/l)	26.2	435.5	0.0	72.1	0.050	0.005
P_2O_5 ⁽²⁾ (mg/l)	2.9	10.4	0.6	1.8	5	

⁽¹⁾ R. D. 1423/1982; ⁽²⁾ R. D. 1138/1990

3.2. Perú

Ubicación geográfica

De acuerdo con la división política – administrativa del Perú, políticamente el área de estudio se encuentra situado en el departamento de Ancash y geográficamente en los siguientes puntos: 10°08' - 8°04' de Latitud Sur y los 78°38' - 77°12' de Longitud Oeste (figura 3.5.).

La cuenca hidrográfica del Río Santa tiene una superficie de drenaje de 14 954 km²; donde el perfil topográfico varía desde el nivel cero hasta 4000 m.s.n.m. Su cauce esta regulado por diferentes obras hidráulicas, entre las que destacan la Central Hidroeléctrica del Cañón de Pato. El Río Santa desemboca en el Océano Pacífico. La densidad de la red hidrográfica es de 0,02 (320 Km. de cause en un área de 14 954 km².)

El relieve de la cuenca se caracteriza por una variada topografía, que va desde el nivel del mar hasta la línea de cumbres de la Cordillera Occidental de los Andes. Presenta un número importante de elevaciones; con alturas superiores a los 4000 m.s.n.m. El punto más alto es el nevado del Huascarán Sur con 6768 m.s.n.m. Estos sistemas montañosos constituyen una divisoria de aguas, entre la cuenca de los ríos Marañón y Santa.

El ingreso a la cuenca se realiza por la carretera Barranca; que está aproximadamente a 200 Km al norte de Lima. El recorrido para ingresar a la cuenca une a los poblados de: Conococha, Cátac, Ticapampa, Recuay, Huaraz, Jangas, Anta, Carhuaz, Mancos, Yungay, Caraz, Huallanca, Yuracmarca y Chuquicara. La vía de acceso al área de estudio dentro de la cuenca, parte desde Chimbote y une a los poblados de: Rinconada, La Toma, Vinzos, Tablones, Chuquicara, Tauca, Cabana, Bolognesi, Huandoval, Lacabamba, Pallasca, Conchucos, etc.

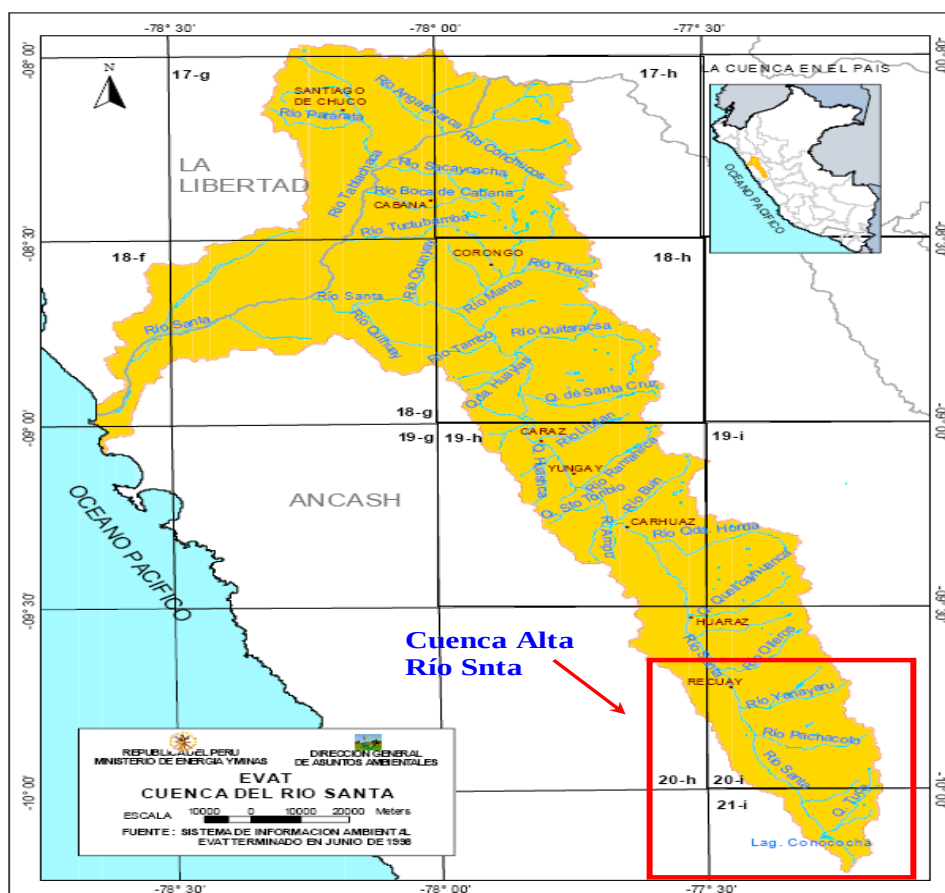


Figura 3.5. Ubicación Geográfica del área de la cuenca alta del Río santa.

Geología y minería

En la cuenca del río Santa hay evidencias de una intensa actividad minera pasada; entre 1959 y 1985 existía una mediana y pequeña minería que trabajó intensamente; actualmente muchas de estas minas están inactivas. Esta explotación eran muy variadas habían de minerales polimetálicos, oro, carbón, tungsteno y algunos no metálicos; la mineralización comprende principalmente sulfuros; como enargita, pirita, galena, esfalerita, arsenopirita y tetraédrita. La mineralización de cobre se concentra en forma de sulfosales y la mineralización de Pb-Zn presenta en menor cantidad arsenopirita, estibina, pirita y marcasita.

En la actualidad, existen actividades exploratorias en toda la cuenca, con el objetivo de ubicar depósitos auríferos volcánicos, especialmente en el sector de la cuenca media. Dentro de la actividad minera actual están: la mina Pierina, muy cerca de Huaraz, es una operación puesta en marcha a fines de 1998, que comprende la explotación a cielo abierto y cianuración en pilas; la mina Magistral que se encuentra activa, y trata sus minerales polimetálicos en la planta de la UNASAM en Mesapata. En el curso alto del río existen 4 plantas de beneficio; dos de las cuales (Mesapata y Jangas); pertenecieron al ex Banco Minero del Perú, y pasaron a ser propiedad de la Universidad Nacional de Ancash Santiago Antúnez de Mayolo, las cuales operan en forma intermitente.

A continuación se describirán algunos de los principales yacimientos minerales, ubicados en los distintos sectores del área de estudio. En la Cordillera Blanca son importantes las ocurrencias de yacimientos auríferos, ligados a este Batolito de granodiorita, como la mina Nueva California, al pie del Huascarán, y el afloramiento de aguas termales en la zona de Chancos, Monterrey.

En la Cordillera Negra; el volcánico Calipuy; alberga depósitos minerales de plata, plomo, zinc, cobre y oro controlados estructuralmente. Los depósitos están asociados con un cinturón de alteración hidrotermal de 70 km de longitud; que corre paralelo al río Santa y que muestra una tendencia Noroeste y Este-oeste; que interceptan las estructuras dominantes; cuyo rumbo es Noroeste. El depósito aurífero de Pierina, se ubica en el lado oriental de la Cordillera Negra, y la mina Santo Toribio ubicada a unos 4 km al Sur de Pierina, explotó uno de los

yacimientos más importantes de ese tipo, otros yacimientos importantes están ubicados; al Sur de la misma Cordillera Negra; como lo son: las minas Hércules, Huancapetí, Collaracra, La Florida, Alerta, Gioconda, etc.; ligados también al mismo volcánico Calipuy.

La zona de sedimentos de edad Mesozoica; constituidas por el Grupo Goyllarisquizga, Formaciones Santa, Carhuaz, Chimú (lutitas, calizas, areniscas, pizarras, cuarcitas); son importantes porque contienen las formaciones carboníferas, donde se encuentran yacimientos importantes de carbón, principalmente en el río Tablachaca.

Los residuos de la cuenca alta del Río Santa. Cancha de relaves Chahuapampa

El material contenido en este depósito presenta estratificación. La primera capa tiene un color café gris – verdoso y una potencia aproximada de 0.40 metros. Le sobryase una capa de arena limosa de color gris, con alto contenido de humedad y de aproximadamente 7 m de altura. Finalmente se observa una capa de limo-arenas, con predominio de la arena muy fina y con un color gris, al igual que la anterior esta muy húmeda y al tacto se aprecia un material blando de baja consistencia.

En superficie se observa una costra de color marrón compacta. Esta costra es el resultado de los procesos de meteorización de estos residuos y la precipitación de las sales en superficie debido a los procesos de secado y humedecimientos que sufren estos residuos en la zona. Normalmente son precipitados de diferentes tonalidades, que en muchos casos pueden estar secos o hidratados en función de la época del año.

En la parte superior es posible observar mosaicos de diferentes formas poligonales. Estos mosaicos están delimitados por fracturas rellenas de los materiales de oxidación generado por los procesos de meteorización a que están expuestos estos residuos. En la figura 3.6 se puede apreciar la presencia de estas grietas en forma de mosaicos. La existencia de tonalidades claras en la superficie de los residuos tanto en la parte superior como en los taludes se debe al

precipitados de las sales en la superficie debido a la intensa evaporación a que son sometidos estos residuos en la zona de estudio. En el caso de los precipitados de los taludes obedecen fundamentalmente al precipitado de las sales que generan el drenaje horizontal que experimentan estos residuos como resultado de la presencia de los planos de estratificación casi horizontales y las grietas de desecación que conectan estos estratos entre si (figura 3.6). En la parte superior se aprecian las grietas de desecación en forma de mosaico donde la separación entre las grietas está rellenas de los productos de meteorización debido a los procesos geoquímicas a que están sometidos los residuos en las balsas. En la parte inferior diferentes imágenes del depósito y la erosión en cárcavas visible en sus taludes.

Estabilidad geotécnica

En cuanto a la estabilidad geotécnica hay que señalar que se observan deslizamientos pequeños. Por su magnitud no llegan hasta el Río Santa, ya que el depósito se encuentra a una distancia de 150 metros del río. Pero los materiales son arrastrados por el escurrimiento superficial durante las épocas de lluvia y son depositados en el río.

El depósito no presenta hundimientos en ninguno de sus niveles, así como tampoco grietas de desecación sin rellenar.

De acuerdo con lo observado y con la información del SENAMHI sobre los vientos en la zona, se puede decir que la erosión eólica es muy pequeña o casi nula. La erosión hídrica es muy alta especialmente en época de precipitaciones (Diciembre a Abril) prueba de ello son las cárcavas que existe en los cuatro taludes del depósito (figura 3.6). Se observa en los cuatro taludes del depósito cárcavas que en promedio están separadas unos 0.50 metros. Los procesos erosivos y los pequeños deslizamientos están favorecidos por la inclinación de los taludes que tienen un ángulo de 21°.

Existe evidencia de la presencia de un muro de protección formado por madera y saquillos rellenos de material a lo largo de todo el depósito. La estabilidad geotécnica del depósito se la puede considerar como media por la

compactación del material, además que en 16 años de abandono no ha existido un deslizamiento de grandes dimensiones.



Figura 3.6. En la parte superior se aprecian las grietas de desecación en forma de mosaico donde la separación entre las grietas está rellenas de los productos de meteorización debido a los procesos geoquímicas a que están sometidos los residuos en las balsas. En la parte inferior diferentes imágenes del depósito y la erosión en cárcavas visible en sus taludes.

La composición mineralógica de los residuos

En la tabla 3.3. se dan los valores de la composición mineralógica de dos balsas de residuos existentes en la cuenca alta del Río Santa. Se puede apreciar la existencia de minerales de sulfuro mayoritariamente.

Tabla 3.3: Rango de valores máximos y mínimos de la composición mineralógica predominante de las muestras de residuos determinada por difracción de Rx sobre 5 muestras de residuos por presa. Todos los valores están en % en peso. (Estupiñan, 2006).

Minerales	MSC	MFC	MST	MFT
Enargita	2-5	3-28	4-14	3 - 25
Pirita	3-12	4-18	14-22	12-23
Galena	4-15	8-16	6-21	8-32
Esfalerita	3-17	2-14	3-16	4-18
Arsenopirita	0,1-5	0,4 -6	0,1-9	0,2-14
Estibina	T	T	T	T
Marcasita	1-3	2-5	2-4	T
Goetita	1	1-2	1-2	1-2

Donde:

T = El metal se detecta pero no se puede cuantificar por lo que se dice que esta en forma de trazas. MSC: Muestra Superficie Chahuapampa,

MFC: Muestra fresca Chahuapampa,

MST: Muestra Superficie Ticapampa

MFT: Muestra fresca Ticapampa

Composición química de las aguas de lixiviado en la cancha de relaves

Como se puede ver en la tabla 3.4, el lixiviado de la cancha de relaves supera los límites establecidos por la ley de vertidos mineros existentes en el Perú.

Tabla 3.4: Resultado del análisis de metales y sulfatos disueltos en las aguas de lixiviado de la presa ó cancha de relaves estudiada. LPV: límites máximos permitido para el vertido de efluentes mineros Resolución Ministerial N° 011-96-EM/VMM. Ministerio de Energía y Minas del Perú

Muestra	Cu (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	As (mg/L)	Cd (mg/L)	SO ₄ (mg/L)	Parámetros (medidos in situ)				
								T (°C)	pH	CE µS/cm	TSD (mg/L)	Oxígeno disuelto
Lixiviado	10,2	2,1	141,1	813,	101,4	0, 91	1117,2	18,1	2, 4	4090	4,23	3,9
LPV mineros en Perú	1,0	0,4	3,0	2,0	1,0	0,05			6,0- 9,0		50,0	

3.3. Cuba

Ubicación geográfica

En el trabajo se utilizan muestras del perfil de los depósitos laterítico del yacimiento de níquel y cobalto de Punta Gorda (Cuba oriental, figura 3.7).

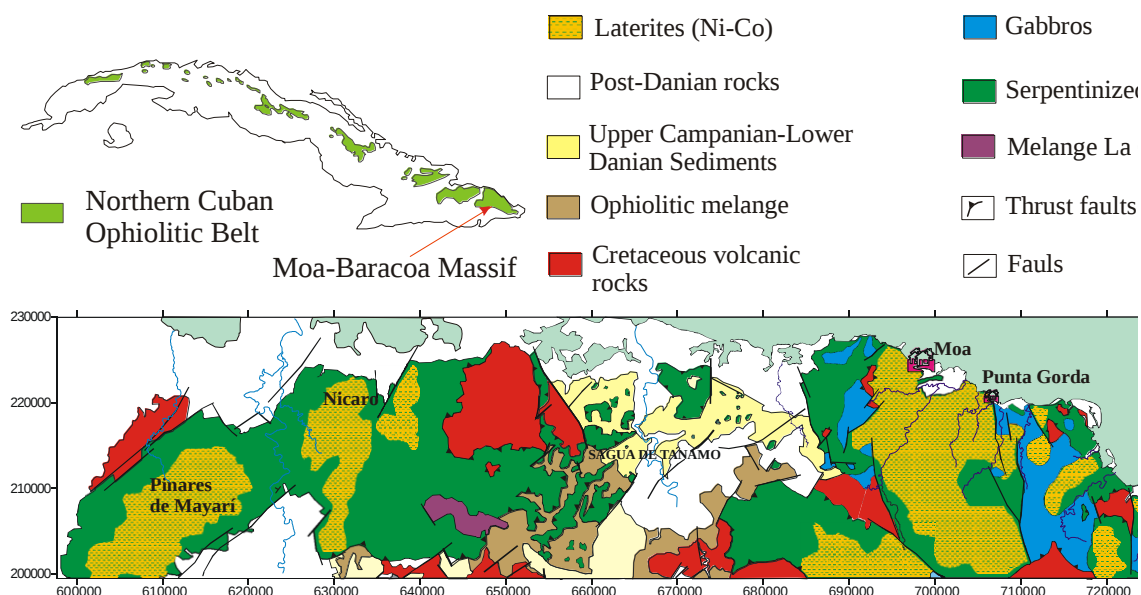


Figura 3.7. Ubicación geográfica y mapa geológico de la Zona norte de Cuba Oriental donde se encuentran los yacimientos lateríticos de Ni.

Geología

El perfil laterítico del yacimiento Punta Gorda en Cuba Oriental se desarrollan a partir de peridotitas serpentinizadas incluidas en la Faja Ofiolítica Mayarí-Baracoa (Proenza et al., 1999), como se muestra en las figuras 3.8 y 3.9. El espesor promedio de la corteza de intemperismo laterítica es de unos 10 metros, aunque pueden alcanzar los 50 metros. La parte baja del perfil esta representada por las peridotitas serpentinizadas y tectonizadas que representan los primeros estadios de meteorización. El límite entre el substrato peridotítico y la zona saprolítica (frente de meteorización) es extremadamente irregular. La zona saprolítica, generalmente de pequeño espesor, se caracteriza por una preservación de las fábricas primarias, y hacia arriba en el corte, transiciona a una zona limonítica. Finalmente, todas estas zonas del perfil pueden estar "protegidas" de la erosión por un nivel ferruginoso denominado ferricreta (Proenza et al., 2007; Labrador et al., 2007). El perfil laterítico también puede contener cuerpos de gabro alterado (generalmente transformado a un material bauxítico). En estas zonas el contenido de Ni disminuye bruscamente, y son consideradas "intercalaciones estériles" que generan problemas en el proceso metalúrgico. Estos cuerpos de gabro, transformados en mayor o menor grado a bauxita, se corresponden con la presencia de abundantes diques y sills de gabros en las peridotitas del macizo Moa-Baracoa (Proenza et al., 2003).

Perfil del yacimiento laterítico: muestras estudiadas

Se ha estudiado un perfil laterítico tipo óxido representativo del yacimiento Punta Gorda en Cuba oriental, se trata del frente de explotación L-48. En el marco de los trabajos (Galí et al., 2006; 2007) se han estudiado 10 muestras representativas de los diferentes horizontes del perfil, de muro a techo: 1 muestra de peridotitas serpentinizadas, 1 muestra del horizonte saprolítico, 6 muestras del horizonte limonítico, 1 muestra de una intercalación de gabbro meteorizado en el horizonte limonítico y 1 muestra de la ferricrete (figura 3.8).

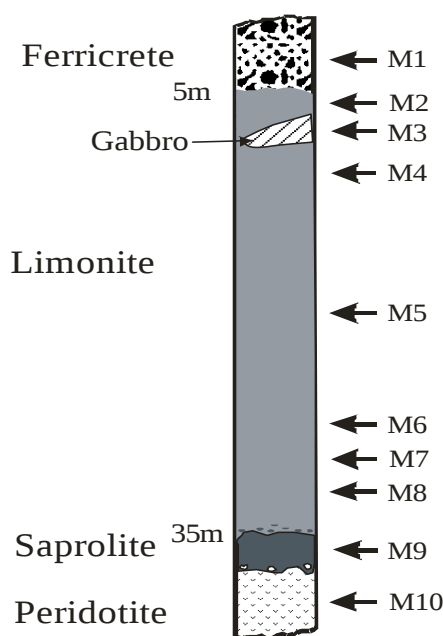


Figure. 3.8. Representación esquemática del perfil del yacimiento Punta Gorda y los puntos de localización de las muestras estudiadas (Galí et al., 2006; 2007).

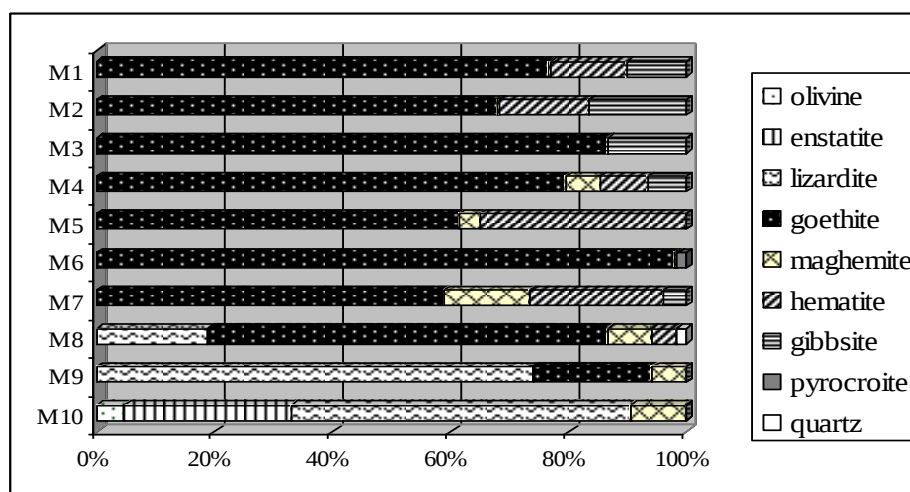


Figura 3.9. Por ciento en peso de las principales fases minerales presentes en el corte laterítico del yacimiento Punta Gorda (Galí et al., 2007).

En la tabla 3.5 se dan los resultados de los análisis cuantitativos de DRX para cada muestra del perfil (Galí et al., 2006). A continuación se analiza cada uno de ellos:

Tabla 3.5: Tanto por ciento en peso de las fases identificadas mediante DRX (Galí et al., 2006).

Muestra	Profundidad	lizardita	olivino	enstatita	maghemita	goethita	hematites	gibbsita	asbolana	otros
MN1	2.5 m	0	0	0	0.3(3)	77(1)	13(1)	10.1(8)	NO	
MN2	5 m	0	0	0	0.3(3)	68.1(2)	15(1)	16.7(1)	NO	
MN3	10 m	0	0	0	0	86.6(8)	0	13.4(8)	SI	
MN4	11 m	0	0	0	5.7(3)	79.7(7)	8.1(7)	6.5(3)	NO	
MN5	22 m	0	0	0	3.3(5)	61.6(9)	35.1(9)	0	NO	
MN6	29 m	0	0	0	0.5(1)	98.1(2)	0	0	NO	pirocro ita: 1.5(2)
MN7	31 m	0	0	0	14.4(4)	59.1(8)	22.6(7)	4.0(4)	NO	
MN8	33 m	19(3)	0	0	7.3(6)	68(3)	4.4(6)	0	NO	cuarzo: 1.6(2)
MN9	36 m	74(2)	0	0	5.7(5)	20(2)	0	0	NO	
MN10	40 m	63(2)	5.2(7)	31(1)	10.4(7)	0	0	0	NO	

Lizardita

El politipo dominante es el 1T, pero existe una fracción significativa de lizardita 2H1, menos cristalina. Es muy aparente el defecto de apilamiento por desplazamiento de capas según vectores $[1/3 \ 0 \ 0]$ y $[2/3 \ 1/3 \ 0]$. El volumen de la celda es ligeramente superior al correspondiente al término $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ sugiriendo algún grado de substitución del Mg por cationes divalentes (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+}). En la muestra más profunda, M10, la lizardita aparece acompañada de olivino y enstatita, como minerales residuales de la roca original. El único óxido de hierro presente en esta muestra es la maghemita, indicando posiblemente que este mineral se forma casi al mismo tiempo que la lizardita, en la hidratación del olivino y/o enstatita, por exclusión de parte del hierro de la estructura de la lizardita (Galí et al., 2006, 2007).

Maghemita

Se halla presente en todas las muestras del perfil, por debajo de los 10 metros. El parámetro de la celda se ha obtenido con un error máximo de 0.002 Å, y su variación máxima en el perfil es de 0.03Å. Aparentemente, la composición de la maghemita sería muy constante en todo el perfil, y muy próxima al valor / teórico

de 8.3505Å (Galí et al., 2006). Normalmente se considera que la magnetita es un precursor de la maghemita, pero dicho mineral no se ha observado.

Goethita

Es la fase mayoritaria en el perfil. Por ello, y por las características especiales de este mineral, como fase portadora de Ni, incluimos los resultados de la caracterización cristalográfica realizada en cada una de las muestras en la Tabla 3.6 (Galí et al., 2006; 2007). Solamente una de las muestras coexiste con la lizardita (MN8, 33m). En la mayoría de las muestras, la goethita coexiste con la maghemita y la hematites. Los parámetros de celda ajustados permiten obtener el volumen de la celda, que resulta siempre algo inferior al valor teórico de 138.37 Å³. Si consideramos que la contracción se debe a la sustitución de Fe por Al, podemos estimar el grado de sustitución, que oscila entre el 2 y el 17 % atómico.

Hematites

Dentro de los márgenes de error, la estructura de la hematites ajustada no se desvía de la estructura y composición ideal, aunque el tamaño de dominio es más bien pequeño, oscilando entre 30 y 40 nm (Galí et al., 2006).

Gibbsita

Aparece en proporción importante en el “cuerpo intercalado”, coincidiendo con las asbolanas y la ausencia de maghemita y hematites. También aparece en menor cantidad en muestras del horizonte limonítico. En algunos casos el volumen de la celda sugiere cierto grado de sustitución del Al³⁺ por un catión más voluminoso, por ejemplo Fe³⁺. El tamaño de dominio es grande, indicando buena cristalinidad. La parte superior del horizonte limonítico y el horizonte ferricreta también están enriquecidos en gibbsita.

Asbolana

Identificada mediante dos picos de difracción con espaciados 9.474 y 4.739 Å (Galí et al., 2006) aparece solamente en la muestra “cuerpo de gabro intercalado”. En general, la formación de gibbsita revela una composición más rica en aluminio de la roca original, que podría contener enclaves de tipo gabroico.

Tabla 3.6: Características estructurales y físicas de la goethita, y superficie específica estimada (Galí et al., 2006)

Muestra	Profundidad	goethita (%)	volumen celda	Al/(Fe+Al) estimado	densidad (g/cm ³)	tamaño dominio (nm)	superficie (m ² /g)
MN1	2.5 m	77(1)	136.32(9)	0.10	4.190	20.3(7)	35.3
MN2	5 m	68.1(2)	136.38(8)	0.10	4.188	23.3(8)	30.7
MN3	10 m	86.6(8)	136.10(6)	0.11	4.183	19.1(6)	37.6
MN4	11 m	79.7(7)	136.99(6)	0.07	4.211	20.3(6)	35.1
MN5	22 m	61.6(9)	134.9(1)	0.17	4.134	22.3(8)	32.5
MN6	29 m	98.1(2)	137.20(4)	0.06	4.219	13.0(1)	54.7
MN7	31 m	59.1(8)	137.9(1)	0.02	4.253	15.2(5)	46.4
MN8	33 m	68(3)	138.0(1)	0.02	4.250	11.0(3)	64.2
MN9	36 m	20(2)	137.8(3)	0.03	4.242	15(1)	64.2
MN10	40 m	0					

Composición química de las fases portadoras de níquel

La composición química del olivino en la harzburgita serpentinizada (roca madre) muestra un estrecho rango de variación. Los contenidos de forsterita [100(Mg/(Mg⁺Fe²⁺))] varía ente 89 y 91, mientras que los contenidos de Ni analizados varían entre 0.38 y 0.44 % en peso (Proenza et al., 2003). Las serpentinas en la roca madre tienen contenidos de Ni entre 0.3 y 0.43 % en peso, de FeO entre 2 y 4 % en peso, y de Al₂O₃ entre 1 y 1.6 % en peso. En la zona saprolítica, el principal mineral que contiene el Ni es la serpentina, la cual tiene contenidos de Ni entre 1.12 y 3.8 % en peso (Galí et al., 2006; 2007). Los mayores contenidos de Ni se encuentran en serpentinas ricas en Fe, probablemente cronstedtita. En la zona limonítica, la goethita, fase predominante, contiene hasta 1.64 % en peso de NiO y entre 3.44 y 8.41 % en peso de Al₂O₃. También, la maghemita puede contener hasta 0.6 % de NiO. Sin embargo los mayores contenidos de Ni y Co se han encontrado en fases hidratadas de Mn (hasta 20.32 % en peso de NiO, y hasta 10.26 % en CoO (Proenza et al., 2007; Labrador et al., 2007).

El estudio cuantitativo mediante DRX pone de manifiesto que la goethita es la fase predominante en el horizonte limonítico, y que la espinela es mayoritariamente maghemita. Por otra parte, la dimensión del dominio de difracción, permite estimar la superficie específica. En la hipótesis de dominios esféricos con el mismo radio, los valores de superficie resultantes oscilan entre 32 y 65 m²/g, valores considerables que sugieren un papel importante de los fenómenos de adsorción en la retención de metales (Ni, Co). En todo el horizonte

limonítico, el contenido en Fe, calculados en base a la cuantitativa de DRX, expresado en tanto por ciento de Fe_2O_3 es relativamente constante, oscilando entre 70% y 90%.

Nuestros resultados indican que el principal mineral que contiene Ni en la zona de saprolita es la serpentina. En cambio, los principales minerales portadores de Ni en la zona limonítica son la goethita, maghemita y fases hidratadas de Mn.

Acuífero de las rocas ultramáficas

De acuerdo con el trabajo de Rodríguez, (2002), el estudio de las aguas del acuífero de las rocas ultramáficas se ha desarrollado fundamentalmente mediante el muestreo de manantiales y pozos mineros. Los diversos trabajos realizados en el área (Kudelasek y Zamarsky, 1971; Buguelsky y Formell, 1967, 1973a, 1973b; INRH, 1986, Trutie, 1988) se han centrado en estudiar los mecanismos hidrogeoquímicos que han dado lugar al desarrollo de los yacimientos lateríticos, la composición química del agua y control de la evolución piezométrica, ensayos de bombeo e inyección o vertimiento en pozos y evaluación de la calidad de las aguas.

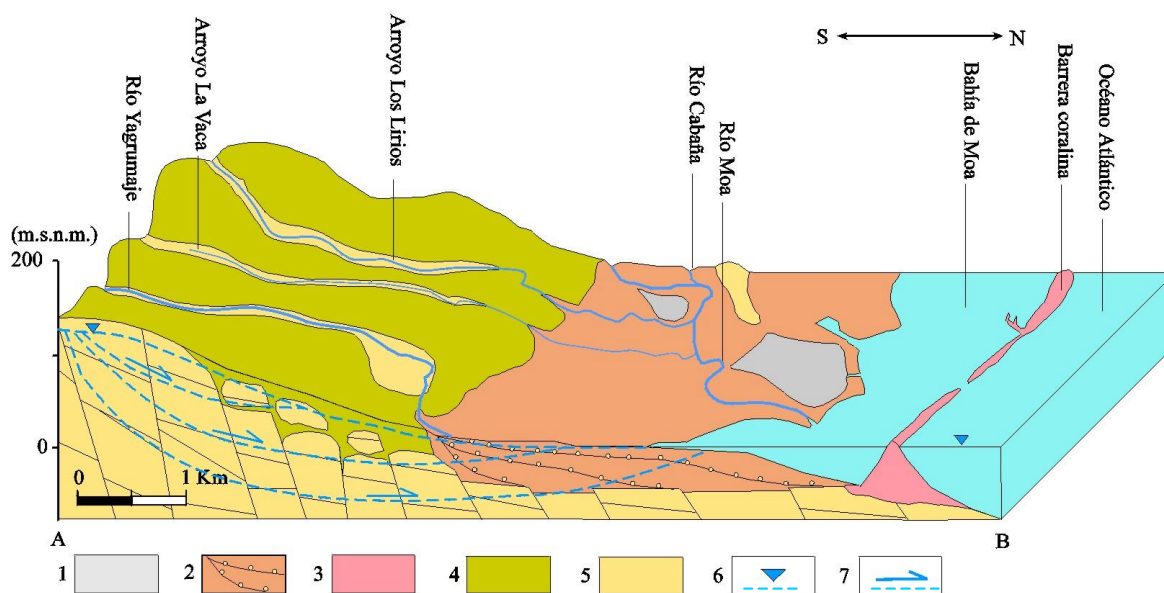


Figura 3.10. Esquema de las unidades acuíferas de un sector del municipio de Moa marcado en la Figura 6.A. 1-Presas de residuos, 2- Acuífero aluvial, 3-Barrera coralina, 4- Área de afloramiento de lateritas, 5- Acuífero rocas ultramáficas, 6- Nivel del agua y 7- Dirección del flujo subterráneo (Rodríguez, 2002).

Características geométricas del acuífero

El acuífero de las rocas ultramáficas ocupa más del 60% del área de estudio (INRH, 1983). La potencia de los materiales ultramáficos es variable y se le atribuyen espesores superiores a los mil metros. Los límites se toman convencionalmente como la divisoria de las aguas de las diferentes corrientes de aguas superficiales al sur, este y oeste, mientras que al norte se toma el Océano Atlántico, donde se desarrollan las zonas pantanosas como resultado de la descarga de las aguas subterráneas. En el área de estudio, los límites laterales que se asumen convencionalmente están representados por las cuencas hidrográficas de los ríos Moa, Cabañas, Yagrumaje, Cayo Guam, etc. No es posible definir un límite en profundidad, pues en realidad se desconoce el corte geológico y el espesor saturado, según los estudios del INRH, (1983) puede estar entre los 90 y los 600 m.

Sobre un área aproximada del 25-30% de la superficie se desarrolla la corteza laterítica con un espesor variable entre los 5 y los 30 m, siendo la media de 10 m (Lavaut, 1998). El flujo del agua en la corteza laterítica es a través del medio poroso granular y en las rocas ultramáficas a través de un medio fracturado. En nuestro estudio nos centraremos en la cuenca hidrográfica del río Moa y sus afluentes.

Superficie piezométrica

La información existente sobre el estudio y evolución de los niveles piezométricos en los acuíferos de la región es escasa. En realidad solamente existe un estudio donde se ha confeccionado un mapa piezométrico para un sector de la región (INRH, 1983). A escala regional la superficie freática del acuífero de las rocas ultramáficas reproduce prácticamente la topografía del terreno. La conexión río-acuífero en el área se caracteriza por la presencia de ríos efluentes. En el mapa piezométrico se observa la presencia de varios domos piezométricos indicativos de la presencia de una divisoria de las aguas (figura 3.11).

De acuerdo con los estudios del INRH, (1983, 1986) y Trutie (1988), la variación estacional de las condiciones climáticas modifica poco la dirección del

flujo regional debido a que en el área de las rocas ultramáficas no se efectúa prácticamente ninguna extracción de agua subterránea.

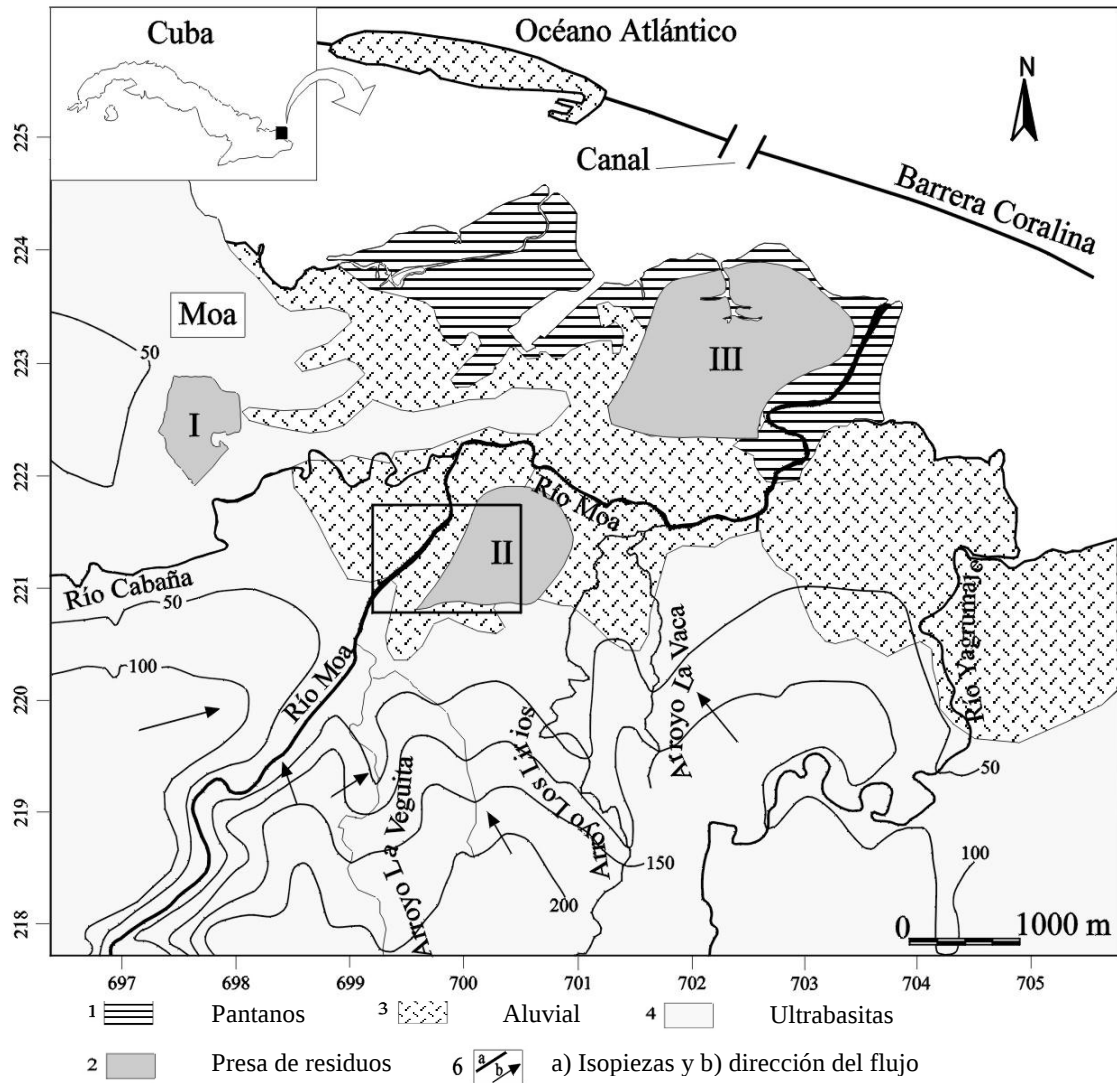


Figura 3.11. Mapa piezométrico de un sector del Municipio de Moa (INRH, 1983).

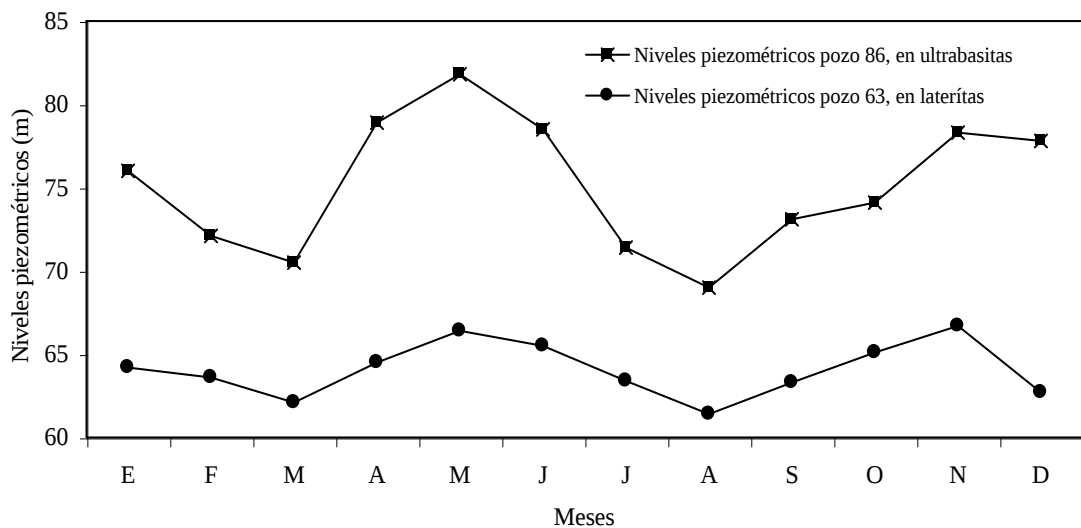


Figura 3.12. Oscilaciones piezométricas para el año 1987 en el acuífero de las rocas ultramáficas. Pozo 86 en ultramáficas y pozo 63 lateritas (Trutie, 1988).

En la figura 3.12, se aprecia la variación de los niveles piezométricos en dos pozos situados en la corteza laterítica y en las rocas ultramáficas. Se puede comprobar que las fluctuaciones de los niveles piezométricos del pozo ubicado en la corteza laterítica son mucho menores que las que se producen en el pozo que está situado en rocas ultramáficas al sur del área. En el caso de las lateritas las fluctuaciones son inferiores a los 5 m. Ambos registran los mayores descensos en los meses más secos del año (Julio y Agosto).

Parámetros hidráulicos

La caracterización de los parámetros hidráulicos de las ultramáficas se realizó fundamentalmente a partir de los trabajos de Adamovich y Chejovich, (1964), Terrero, (1986) y Trutié, (1988). De acuerdo con estos resultados la porosidad de las rocas ultramáficas se debe a la fracturación y se estima entre un 3 y 10%, la permeabilidad (k) oscila entre 3-20 m/día, y la transmisividad (T) entre 30-840 m²/día. El gradiente hidráulico (i) se encuentra entre 0.036-0.089, encontrándose los mayores valores del gradiente hidráulico en el área de la cuenca hidrográfica del Río Moa. La dirección predominante del flujo es SE-NW, estando los cambios de la dirección del flujo condicionados por la tectónica del territorio (Trutie, 1988).

La parte superior de la corteza laterítica presenta una porosidad entre 20-60%, con un espesor saturado entre 5-15 m. La permeabilidad (k) es mucho menor y varía entre 0.15-5.6 m/día, mientras que la transmisividad (T) oscila entre 0.13 y 4.2 m²/día y el gradiente hidráulico entre 0.01 y 0.02 (Trutie, 1988, De Miguel, 1998a).

Composición química de las aguas subterráneas

En la tabla 3.7 se muestra la composición química de las aguas subterráneas. Se puede apreciar la presencia de concentraciones bajas de metales. Normalmente son aguas bicarbonatadas magnesianas. Se puede comprobar concentraciones muy bajas de los diferentes metales que hemos estudiado en este trabajo.

Tabla 3.7: Principales características físicas y químicas de las aguas de las rocas ultramáficas (Rodríguez, 2002). Los valores son la media de 14 análisis.

pH	Turbidez		CE	Mn(total)	Ni ²⁺	Al ³⁺	Fe(total)		Cu ²⁺	Co	Cr ⁺⁶
	(ppm SiO ₂)		mS/cm				mg/L				
6,84	0,70		55,03	0,004	0,006	0,004	0,13		0,002	0,003	0,004
Zn	NO ₃	NH ₄	SiO ₄ H ₄	HCO ₃ ⁻	Cl	SO ₄ ⁼	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺		K ⁺
					mg/L						
0,005	10,3	0,6	8,8	44,4	15,3	1,4	2,9	10,4	7,6		0,6

3.4. Republica Dominicana

Ubicación geográfica

Las muestras del perfil laterítico que se ha estudiado en esta tesis pertenecen a los yacimientos de silicatos de níquel que se desarrollan como resultado de los procesos de alteración de las peridotitas de Loma Caribe, Cordillera Central, República Dominicana, como se puede observar en la figura 3.13.

La media anual de lluvia para todo el país es de unos 1500 mm, con variaciones que van desde 350 en la Hoya de Enriquillo hasta 2,743 mm anuales en la Cordillera Oriental. En general, más de la mitad del país goza de más de 100 días de lluvia anual (días en que llueve 0.5 mm o más), con variaciones que van desde 31 días en Pedernales y 265 días en San Cristóbal.

Geología

A lo largo del margen norte de la Placa del Caribe existen numerosos macizos de rocas ultramáficas de afinidad ofiolítica (Lewis et al. 2006). Uno de estos macizos es el de Loma Caribe, en la Cordillera Central de la República Dominicana (figura 3.13A). El cuerpo de peridotitas tiene un ancho de 4-5 km y una extensión de 95 km, desde La Vega hasta Loma Sierra Prieta al norte de Santo Domingo, pero en la parte sureste sólo aflora como escamas finas limitadas por fallas (Lewis, Jiménez 1991; Lewis et al. 2006; Proenza et al., 2007). Estas peridotitas han sido interpretadas por Lewis y Jiménez (1991) como representativas de un manto suboceánico, las cuales formarían parte de una asociación ofiolítica desmembrada tectónicamente.

Las peridotitas de Loma Caribe forman el núcleo de la denominada Faja Central de edad Mesozoica (Bowin 1966; Lewis, Draper 1990). Según Draper et al. (1996) y Lewis et al. (2002), las peridotitas de Loma Caribe se emplazaron en el Aptiense-Albiense, producto a la colisión de un plateau oceánico (el terreno Duarte) con el arco de isla primitivo del Caribe (terreno Maimón-Amina).

El cuerpo de peridotitas está limitado por grandes fallas (zonas de cizalla). Estas fallas dentro del cuerpo tienen una dirección paralela a la dirección noroeste del macizo y a la foliación (Haldemann et al. 1979; figura 3.13 A). Litológicamente, esta unidad consiste en harzburgitas, lherzolitas y dunitas, variablemente serpentinizadas, las cuales son intruidas por pequeños cuerpos de gabros piroxénicos y diques doleríticos.

Existe evidencia de la presencia de un muro de protección formado por madera y saquillos rellenos de material a lo largo de todo el depósito. La estabilidad geotécnica del depósito se la puede considerar como media por la compactación del material, además que en 16 años de abandono no ha existido un deslizamiento de grandes dimensiones.

Las rocas ultramáficas representan alrededor del 50-60 % de los afloramientos, y el resto está constituido por serpentinitas (figura 3.13B). Las harzburgitas incluyen pequeños cuerpos de dunita, los cuales son muy abundantes en el área de Loma Peguera, donde también se han descrito cuerpos de cromititas ricas en elementos del grupo del platino (Proenza et al., 2007).

Las peridotitas estudiadas tienen predominantemente texturas porfiroclásticas y granoblásticas. Los porfiroclastos de ortopiroxenos se presentan en una matriz aislada de granos de olivino, y están normalmente deformados por deslizamiento intracrystalino a favor de sus planos de exfoliación (Lewis y Jiménez 1991, Lewis et al. 2005, 2006). El #Cr [Cr/(Cr+Al)] de la cromita accesoria en las peridotitas varía desde 0.30 en las lherzolitas hasta 0.88 en las dunitas. Este amplio rango de variación composicional indica que las peridotitas de Loma Caribe han

experimentado diferentes historias de fusión (Lewis et al. 2005; Proenza et al., 2007).

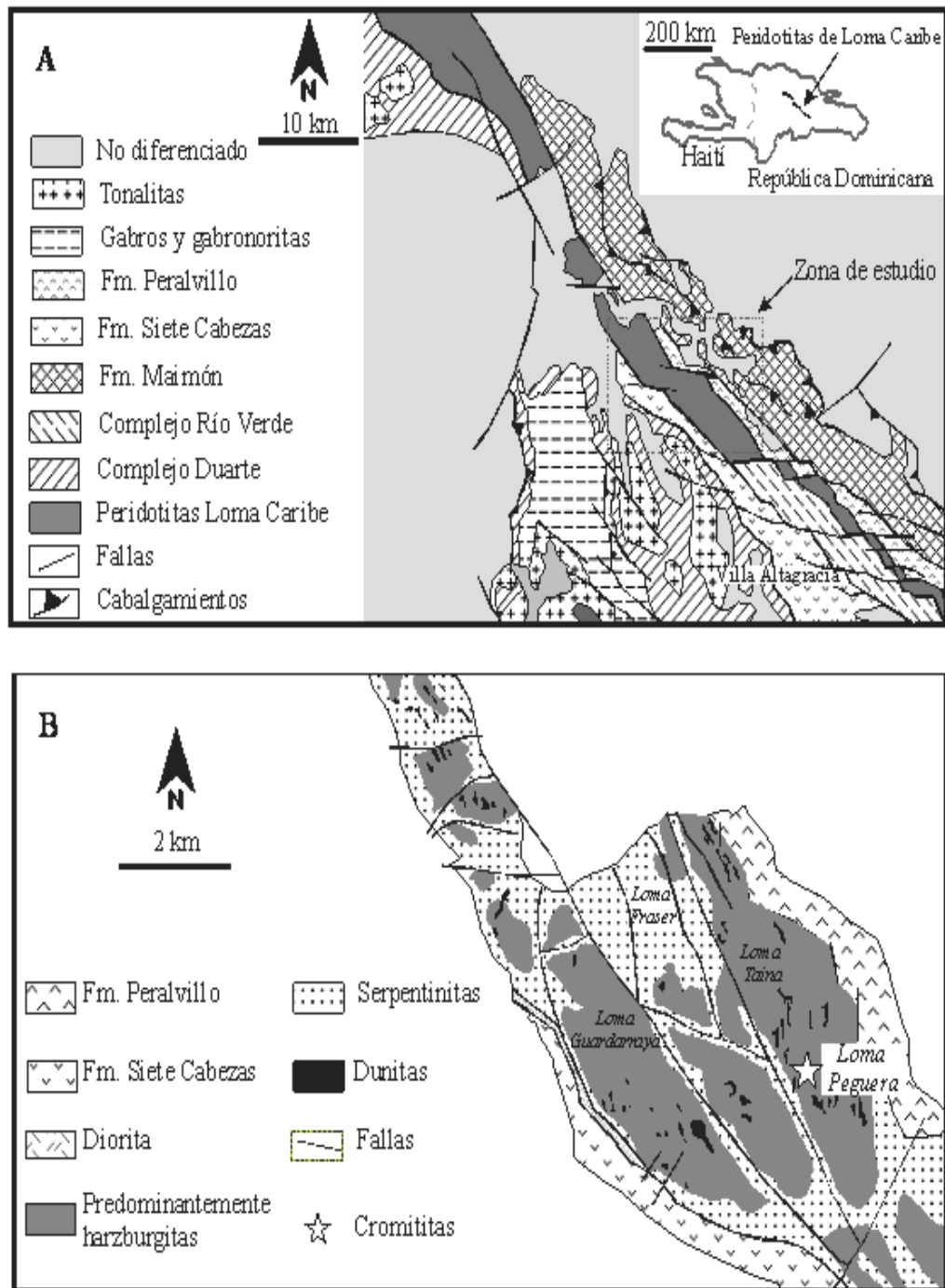


Figura: 3.13. A) Localización geográfica y mapa geológico simplificado de la parte central del cuerpo de peridotitas de Loma Caribe (modificado de Bowin 1966; Escuder-Viruet et al. 2002). **B)** Mapa geológico esquemático de la parte central-sur del cuerpo de peridotitas Loma Caribe, en el mismo se muestra la localización de Loma Peguera (Proenza et al., 2007, modificado de Haldemann et al. 1979).

Hidrogeología

Desde el punto de vista hidrogeológico se puede afirmar que el acuífero es freático ó libre. El movimiento del agua subterránea se realiza por dos vías medio poroso y zonas de fractura. El flujo en el medio poroso es característico de las zonas de desarrollo de la corteza laterítica. El flujo por el medio fracturado en las rocas ultrabásicas. En las zonas donde hay ausencia corteza de meteorización el flujo es solo por el medio fracturado.

Composición química de las aguas subterráneas

En la tabla 3.8 se puede observar las principales propiedades físico-químicas de las aguas subterráneas. De acuerdo a los componentes mayoritarios se puede comprobar que son aguas bicarbonatadas magnésicas. En cuanto a los metales se puede apreciar en mayor o menor grado concentraciones significativas de los 9 metales estudiados en este trabajo.

Tabla 3.8: Principales características físicas y químicas de las aguas de las rocas ultramáficas Los valores son la media de 9 muestras. Los valores con el signo menor que significa que su concentración esta por debajo del limite de detección (muestras analizadas en esta tesis)

Determinación		A9a	A8a	A7a	A6a	A5a	A4a	A3a	A2a	A1a
CONDUCTIVIDAD	µS/cm	215	186	299	160	183	128	287	219	214
pH		9,26	8,98	9,17	8,28	8,73	8,76	8,82	9,07	8,57
AMONIO	mg/l	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
ANHIDRIDO SILICICO	mg/l	34,40	26,74	48,92	26,31	27,10	26,50	54,82	32,02	35,89
BICARBONATOS	mg/l						67,34		106,5	
BORO	mg/l	100,40	112,64	171,41	105,30	111,42		168,96	2	100,40
		< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
CALCIO	mg/l	1,24	1,06	1,65	0,63	0,81	0,74	1,04	7,85	1,62
CARBONATOS	mg/l	13,25	8,43	31,31	< 5	6,02	< 5	16,86	12,04	8,43
CLORUROS	mg/l	6,56	5,83	8,74	4,37	5,83	5,83	7,29	7,29	5,10
FOSFATOS	mg P-PO4	3,39	2,90	4,01	2,53	2,52	2,92	4,57	3,06	2,54
HIDROXIDOS	mg/l	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HIERRO	mg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
MAGNESIO	mg/l	24,53	21,12	42,21	18,23	22,4	13,85	35,21	20,15	24,06
MANGANESO	mg/l	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
NITRATOS	mg/l	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
NITRITOS	mg/l	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
POTASIO	mg/l	0,25	0,11	0,06	0,12	0,14	0,10	0,09	0,22	0,09
SODIO	mg/l	4,54	6,57	4,85	7,21	6,26	5,03	6,86	6,12	4,09
SULFATOS	mg/l	17,95	< 2	2,13	5,41	6,19	11,45	4,39	13,58	26,59
Cr	ppb	78,78	31,54	27,94	32,56	37,09	54,86	31,72	30,12	39,44
Mn	ppb	12,57	16,33	18,88	17,19	24,44	35,30	43,74	79,49	128,80
Fe	ppb	137,90	100,40	162,80	146,80	126,40	124,3	128,4	196,8	218,10
Co	ppb	0,52	0,23	0,26	0,56	0,25	0,37	0,34	0,34	0,40
Ni	ppb	32,50	16,29	21,73	2,56	11,26	17,80	26,98	8,87	118,10
Zn	ppb	15,00	16,19	19,82	16,65	24,01	32,88	37,54	59,85	89,04
As	ppb	12,53	13,41	15,98	18,55	22,39	30,27	40,75	72,00	175,90
Cd	ppb	<0.000	<0.000	<0.000	<0.000	<0.000	<0.00	<0.000	0,04	0,17

Pb	ppb	3,08	3,66	3,91	5,15	5,87	6,35	7,95	11,85	25,15
----	-----	------	------	------	------	------	------	------	-------	-------

Perfil de los yacimientos lateríticos. Loma Peguera (República Dominicana)

El perfil laterítico muestreado en Loma Peguera (República Dominicana) se clasifica desde el punto de vista de yacimiento mineral como un depósito tipo silicato hidratado. Seis zonas de acuerdo al tipo de mineral han sido reconocidas, en base al contenido de níquel y hierro la textura y la proporción de fragmentos de roca. La secuencia general de la superpie hasta el sustrato rocoso es la siguiente (figura 3.14, 3.15 y 3.16)

Zona A - Chocolate - limolita marrón (Chocolate - brown limonite).

Zona B - Ocre - limolita marrón (Ochre - brown limonite).

Zona C - Serpentina blanda (Soft serpentine).

Zona D – Serpentina dura (Hard serpentine).

Zona E – Peridotita serpentizada (Serpentinized peridotite).

Zona F – Roca ultramáfica inalterada (Unaltered ultramafic).

La distribución espacial lateral y vertical de cualquiera de estas zonas es siempre muy irregular en distancias muy cortas. En algunos casos su distribución puede estar relacionada con la composición y topografía de la roca original, o se encuentra a lo largo de zonas de falla. Una visión del perfil se ilustra en las figuras 3.14, 3.15 y 3.16. La composición química de cada una de las zonas y específicamente las muestras analizadas se muestran en la tabla 3.9.

Tabla 3.9: Composición química por zonas del perfil laterítico de República Dominicana.

Zona	Ni	Fe	Co	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	S	Cr ₂ O ₃	MnO	P	Si/Mg
A	0,48	43,40	0,07	3,10	0,90	21,60	0,141	1,70	0,50	0,008	0,29
B	1,29	50,40	0,17	4,20	2,20	6,40	0,133	3,10	1,00	0,005	0,52
C	1,61	35,60	0,09	12,90	24,30	3,80	0,026	2,20	0,60	0,002	1,88
C	1,26	19,80	0,04	15,50	29,40	15,20	0,016	1,00	0,40	0,009	1,90
Dyke											
C	1,66	21,20	0,05	27,30	34,70	2,50	0,012	1,70	0,20	0,002	1,27
D	2,00	11,80	0,02	27,10	37,40	1,20	0,014	1,00	0,10	0,000	1,38
E	1,15	7,50	0,02	33,30	41,00	1,10	0,014	0,60	0,10	0,000	1,23
F	0,60	7,00	0,01	344,60	39,80	1,30	0,014	0,50	0,10	0,000	1,15

Zona A - Limonita marrón-chocolate. El mayor desarrollo de esta zona se produce en zonas planas donde llega a profundidades de más de 20 m. Sobre la colina de cimas y laderas escarpadas, es muy poco desarrollada o no existe debido a la erosión. Se distingue fácilmente por su color marrón oscuro al color chocolate y fragmentos sueltos, la laterita es de textura friable. Se compone principalmente de goetita con bolsas de irregulares de gibbsita, cantos rodados dispersos de peridotitas serpentinita, vena o concreciones de sílice y trazas de cromo fundamentalmente las espinelas, magnetita y cobaltina (asbolite). Se pueden encontrar raramente pisolitas de hematita, de hasta 1 cm de diámetro. Los contactos con la zona B subyacentes suelen ser transicional. La mayoría de los elementos, incluyendo cobalto, silicio, magnesio y níquel se han sido lixiviado en su mayor parte, con el consiguiente enriquecimiento de hierro. Normalmente contiene los valores más altos de hierro de todo el perfil que supera en muchos casos el 45% (tabla 3.9). El hierro tiene un promedio en la zona A del 35%, con los valores más altos en la parte superior de dos a tres metros y va disminuyendo gradualmente en profundidad (figura 3.14, 4.15 y 3.16). Lo mismo le sucede al cromo, el níquel y el manganeso. Un perfil típico muestra una distribución uniforme de sílice, alúmina y magnesia, del 16%, 18% y 2%, respectivamente (figura 3.15 y 3.16). Las muestras con contenido de gibbsite excepcionalmente alto (y, en consecuencia, alta alúmina) se considera que se han formado en parte por la meteorización de dique de microgabros que están encajados en la roca.

Zona B- Ocre-marrón limolita. La potencia de la zona B es más del doble que el de la zona A, y muestra su mayor desarrollo en zonas planas o con una ligera pendiente. Es muy compacta y tiene un tipo de textura de la arcilla (arcilla, pero sin componentes de minerales arcillosos) con cierta plasticidad (figura 3.14, 3.15 y 3.16). El material es de color rojizo a marrón amarillento. Se compone principalmente de goetita, con pequeñas cantidades de minerales serpentina cerca de las zonas de contacto la laterita roca. Aunque su contenido de cuarzo promedio es de sólo 6 por ciento en peso, este mineral puede aumentar dramáticamente en ocasiones. Los contactos con las zonas, C, D ó E, pueden ser gradacional o muy irregulares. En ocasiones filones estrechos en forma de lenguas penetran profundamente en profundidad afectando las otras zonas. El cobalto muestra una pronunciada acumulación hacia la parte inferior, a menudo con un considerable

aumento en la concentración en la parte baja de dos a cinco metros de profundidad de una sección (figura 3.15 y 3.16). La mayor parte del manganeso existente en la laterita se encuentra en las zonas A y B, en forma de asbolanas ricas en cobalto. Existe una relación directa entre el manganeso y cobalto en las zonas A y B, ambos elementos disminuyen drásticamente con la profundidad en el perfil (tabla 4, figura 3.15 y 3.16).



Figura 3.14. Foto del perfil laterítico Loma Peguera. Republica Dominicana.

Zona C- Serpentina blanda. El material es suave al tacto y algo arcilloso, que muestra cierta plasticidad y exhibe una fuerte gama de colores de verde, amarillo, marrón y rojo. Cuando se seca, es muy friable y asume un color marrón-grisáceo. El contacto con la zona B suele ser mayoritariamente brusco y en algunas zonas es transicional. En este último caso, se muestra un aspecto moteado y, a menudo, contiene bolsas de color verde brillante como polvo de garnierita en forma de venas que muestran la estructura original de la roca. Es común en la zona la presencia de relictos de la estructura original de la roca y pueden contener fragmentos de rocas duras de serpentina. En contraste con lo observado macroscópicamente en la zona limonitita que se ha visto afectada a nivel local por deslizamiento y la fluencia del suelo (redeposición), este material suele encontrarse in situ. Normalmente contiene hasta un 20% en volumen de rocas de serpentina dura, y estas aumentan con la profundidad y en proporción en la zona de transición con las zonas D o E. La zona más amplia de presencia de la serpentina blanda se encuentra en la zona de transición o contacto con la zona limonítica. También esta

desarrollada a lo largo de toda las zonas de cizallas en la base con colores de gris oscuro a marrón. Los mayores espesores se encuentran en las zonas mas bajas. La mineralogía predominante es lizardita (green serpentina), la goethita es la más abundante en la zona de transición o contacto con la zona B. El cuarzo puede ser localmente abundante en forma de sílice, hasta el 40% en peso, lo que provoca una disminución del contenido en níquel. Puede encontrarse cuarzo en forma de venas, a menudo puede estar acompañando la garnierita o falcondoite (níquel sepiolita). Químicamente, la zona se caracteriza por presentar altos contenidos de níquel. Se observa un descenso drástico en el contenido de hierro y elementos asociados (Co, Mn, S y Al).

Zona D – Serpentina dura. Se compone de 20-50% de los fragmentos de piedra angular de 5-25 cm de diámetro en una matriz de serpentina blanda o suave. Los fragmentos de roca son generalmente de color amarillo pálido ocre o un color gris oscuro y con frecuencia muestran bloque con alteración en forma concéntricas de hasta dos pulgadas de espesor. La mayoría de las costas o pieles exteriores que forman la alteración están enriquecidos en níquel (hasta 3% de níquel) y hay una disminución gradual hacia el interior del núcleo de 0,30% a 0,60% de níquel. Muchos de fragmentos son contados por vetas o venas de serpentina que también son enriquecidos en níquel. Los minerales de serpentina con altos contenido de níquel del perfil alcanzan su punto máximo en esta zona (figura 3.15).

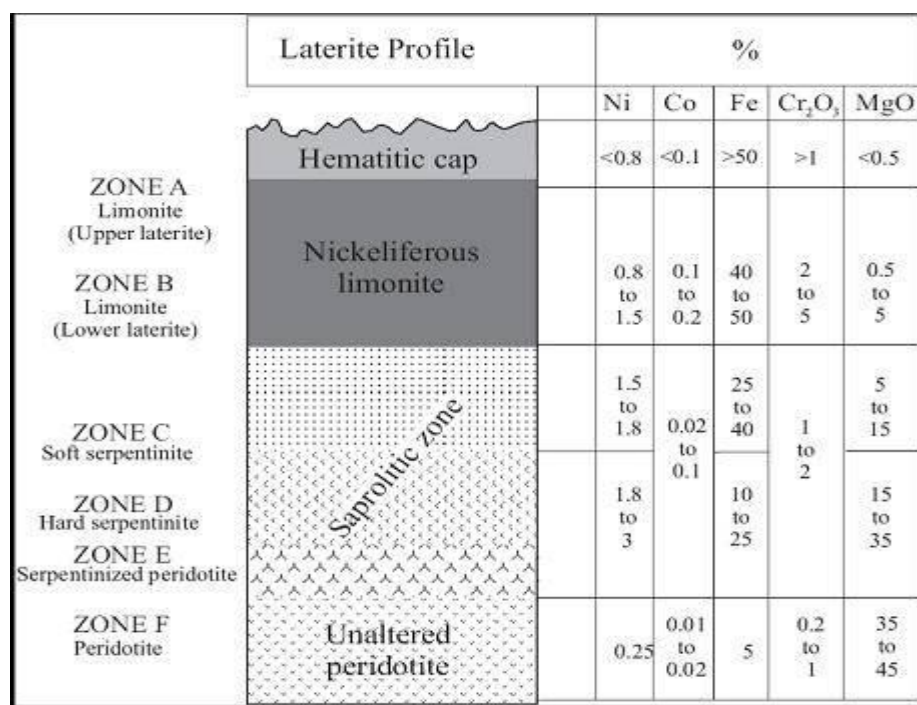


Figura 3.15. Zonas del perfil laterítico Loma Peguera. Republica Dominicana. De este perfil se han estudiado muestras de los horizontes A, B, C y D. En el se pueden ver los rangos en la composición de los principales elementos expresados por ciento en peso.

Perfil muestreado para el estudio

En la figura 3.16 se muestra la distribución en vertical de los principales elementos que componen el medio sólido del perfil muestreado para el estudio.

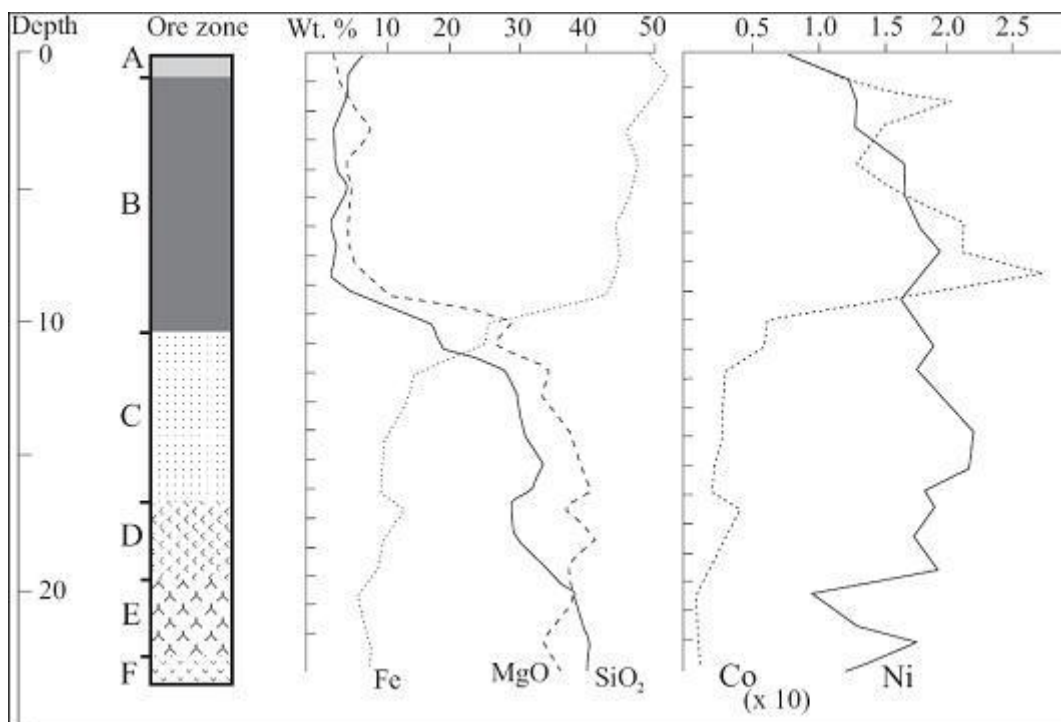


Figura 3.16. Distribución en por ciento en peso de los principales elementos que componen el corte laterítico muestreado para el estudio.

CAPITULO IV

METODOS Y TECNICAS EXPERIMENTALES



4.1. Preparación de las muestras

En el presente trabajo de investigación se ha trabajado con diferentes tipos de muestras unas de residuos y otras de suelo. En la primera parte del ensayo se aplican a 4 muestras (tabla 4.1) el procedimiento DIN con el objetivo de comparar sus lixiviados con la concentración de metal que ha sido medido en el agua y además poder clasificar el tipo de residuo. De estas, dos muestras (M1 y A1) corresponden a estériles mineros y dos muestras (M6 y M8) responden a los residuos de un proceso de flotación. Como se puede ver en la tabla 4.1 corresponden a países diferentes. En el segundo objetivo del trabajo se aplican tres procedimientos de secuencia de extracción (DIN, TCLP y BCR) a las mismas 4 muestras. El objetivo es comparar muestras de diferentes procedencias pero que tienen en común un pH muy similar. En la tercera parte se realiza un análisis de dos perfiles de los dos yacimientos de níquel de Cuba y República Dominicana aplicando una secuencia de extracción múltiple. En este caso las dos muestras superiores del perfil corresponden a las muestras de los estériles mineros (M1 y A1) analizadas en las dos primeras fases del trabajo. Esta segunda fase tiene dos objetivos en primer lugar en los diferentes pasos incluidos en la secuencia de extracción se emplean extractantes que se han hecho servir en los tres procesos (DIN, TCLP y BCR). El segundo objetivo es comparar los lixiviados de cada una de las muestras con las concentraciones que hay en las aguas subterráneas medidas en estos dos yacimientos.

4.1.1. Pretratamiento y conservación de muestras

Se tomaron por cuarteo diversas porciones de muestra bruta, se mezclaron, y se dejaron secar al aire. Una vez secas se separan los elementos gruesos, se reduce el tamaño de los agregados y se tamiza a través de malla de 2 mm. Y estos son almacenados en recipientes herméticos de polietileno. Este procedimiento se hizo para cada muestra.

Tabla 4.1: Muestras de sólidos utilizadas en el estudio.

Muestra	Origen del residuo	Ubicación	Tipo de yacimiento mineral
M-6	Residuo del proceso metalúrgico de flotación	Cartagena	Poli metálico de Zn y Pb
M-8	Residuo del proceso metalúrgico de flotación	Perú	Poli metálico de Zn y Pb
M-1	Estéril de mina	Cuba	Yacimiento residual de níquel en lateritas
M-3	Perfil de suelo		
M-4	Perfil de suelo		
M-5	Perfil de suelo		
M-6	Perfil de suelo		
M-9	Perfil de suelo		
A-1	Estéril de mina	República Dominicana	Yacimiento de Níquel
B-1	Perfil de suelo		
B-2	Perfil de suelo		
C-1	Perfil de suelo		
C-2	Perfil de suelo		
D-1	Perfil de suelo		

4.1.2. Caracterización de las muestras

4.1.2.1. Determinación del pH

Se tomaron tres muestras de dos gramos cada una y se colocaron en un recipiente de 30 cm³ de capacidad. Posteriormente se añade 10 ml de agua Milli-Q, lo que significa un ratio de 1:5 de acuerdo a la norma ASTM, USEPA. Se agito durante 30 minutos. Seguidamente se centrifugo para separar el sólido del líquido. Luego se midió el pH directamente y el valor obtenido ó resultado se cataloga como pH1. Para ver si se producen variaciones se deja reposar un día, se filtra el líquido sobrenadante y se mide nuevamente el pH, etiquetándolo como pH2.

4.1.2.2. Determinación de la conductividad

Se midió en el líquido sobrenadante sobre el que había sido medido el pH. En todos los casos las medidas se han realizado por triplicado en tres muestras diferentes.

4.2. Secuencias de extracción. Ensayos de laboratorio

En este apartado detallaremos el método y sus particularidades para el caso de estudio que hemos realizado. Se aborda con suficiente detalle para que pueda ser

utilizado o reproducido en otros estudios, debido a que prácticamente toda la información existente de forma detallada sobre estos métodos se encuentra en lengua Inglesa. En cada uno de los ensayos se aborda de manera sistemática los reactivos, los tipos de disoluciones y el procedimiento a seguir para facilitar la comprensión del resultado y su posible reproducibilidad.

4.2.1. Extracción secuencial múltiple

La realización de este ensayo tiene como objeto determinar las formas minerales o especies en que se encuentran los metales en la matriz de los residuos (Tessier et al., 1979; Howard y Shu, 1996). Para ello se utilizara en función de las características del suelo (pH y CE) una adaptación del método de Ma y Uren (1995).

4.2.1.1. Reactivos utilizados

- ▶ **Ácido Etilendiaminotetraacético, sal disódica, (EDTA). 99.6%. Normapur, Francia.**
- ▶ **Acetato de amonio (NH_4AcO). 98%. Riedel, Haen, Alemania.**
- ▶ **Hidroquinona ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$). 99% - 105%. PRS-CODEX. Panreac, España.**
- ▶ **Acetato de sodio ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$). 99%. Fluka, Switzerland.**
- ▶ **Peróxido de hidrogeno (H_2O_2). 30%, Fluka, Alemania.**
- ▶ **Di – Amonio oxalato 1-hidrato ($(\text{NH}_4)_2(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). 99.5% - 101% PA-ACS. Panreac. España.**
- ▶ **Ácido nítrico (HNO_3). 65%. Merck, Alemania.**
- ▶ **Cloruro de manganeso 6 hidrato ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). 99%-102%, ACS-ISO Panreac, España.**
- ▶ **Ácido oxálico 2 hidrato (COOH) $2\text{H}_2\text{O}$. 99.5% Panreac, España.**
- ▶ **Ácido acético (HAcO). 99%. Fluka, Switzerland.**
- ▶ **Ácido per clórico (HCl_4). 0.1M Merck, España**
- ▶ **Acido Fluorhídrico (HF)**



Figura 4.1. Reactivos utilizados

4.2.1.2. Disoluciones

- ▶ Disolución al 1% de Ácido Etilendiaminotetraacético, sal di sódica, (EDTA)
- ▶ Disolución de Acetato de amonio 1M a pH = 7
- ▶ Disolución de Acetato de sodio a 0.5 M a pH = 4.74
- ▶ Disolución de Peroxido de hidrógeno a pH = 4.74
- ▶ Disolución de di – Amonio oxalato a 0.175 M
- ▶ Disolución de Ácido oxálico a 0.10 M a pH = 3.25

4.2.1.3. Procedimientos a seguir.

Esta se muestra en la tabla 4.2.

Tabla 4.2: Procedimiento de extracción secuencial en 8 fases. Condiciones experimentales modificadas de Ma y Uren, (1995).

Pasos	Fase	Abreviatura	Método
1	Soluble en agua	FSA	Agua destilada 1:10. Agitación 2h.
2	Intercambiable	FINT	1 M $MgCl_2$, pH = 7.0, Agitación 1h.
3	Adsorbido	FAD	1% NaEDTA en NH_4Oac 1M pH 8.3 1:10. Agitación 2h.
4	Mn fácilmente reducible	FAMnR	0.2% Hidroquinone en NH_4Oac 1M pH 7 1:10. Agitación 2h.

5	Carbonatos	FAC	Na acetato 0.5M pH 4.74 1:10. Agitación 15h/ Agitación 3h.
6	Materia orgánica	FAMO	H ₂ O ₂ pH 4.74 digestión en dos tiempos a 85 °C 5 mL Cada tiempo. 1h. Añade acetato de Na 0.5M pH 4.74 1:10. Agitación 15h/ Agitación 3h.
7	Fe y Al óxidos	FAOxFeAl	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0.175M – H ₂ C ₂ O ₄ 0.10M (1/1) pH 3.25 1:10. Agitación 15h/ Agitación 2h.
8	Residual	FRES	Se realizó la digestión de la fase residual con el ataque sucesivo de ácidos. NO ₃ y HClO ₄

Etapas 1. Fracción soluble en agua.

Reactivos:

- ▶ Agua milli-Q. La solución extractante empleada en este caso es agua bidestilada a pH=5.5, se emplea este pH porque es el establecidos para realizar los test a los residuos y además es el pH de equilibrio del agua de lluvia.

Procedimiento:

Se trata 1 mg de muestra seca con 10 ml de agua milli-Q, y lo colocamos al agitador rotatorio, durante 2 horas a temperatura ambiente (22±2 °C). Este se centrifuga a 3000 r.p.m. durante 30 minutos. Luego filtramos el líquido sobrenadante con filtros de 0.45 u.m y lo depositamos a un tubo de polietileno y se guarda en la nevera a 4 °C. Hasta su análisis.

Etapas 2 Fracción intercambiable

Reactivos:

- ▶ Disolución de MgCl₂ a 1M
- ▶ Agua milli-Q.

Procedimiento:

El residuo sólido resultante de la extracción anterior se trata con 10 ml de disolución de MgCl₂, 1M ajustado a pH = 7 y lo colocamos al agitador rotatorio, durante 1 hora a temperatura ambiente (22±2 °C). Este se centrifuga a 3000 r.p.m. durante 30 minutos. Luego filtramos el líquido sobrenadante con filtros de

0.45 u.m y lo depositamos a un tubo de polietileno y se guarda en la nevera a 4 °C. Hasta su análisis. El residuo se lava con agua milli-Q.

Etapas 3 Fracción adsorbida.

Reactivos:

- ▶ Ácido etilendiaminotetraacético sal di-sódica 2-hidrato PA (1%)
- ▶ Acetato de amonio.

Procedimiento:

Al residuo sólido procedente de la etapa anterior se trata con 10 ml de disolución de NaEDTA en NH₄Oac 1M, ajustado a pH = 8.3 y lo colocamos al agitador rotatorio, durante 2 horas a temperatura ambiente (22±2 °C). Este se centrifuga a 3000 r.p.m. durante 30 minutos. Luego filtramos el líquido sobrenadante con filtros de 0.45 u.m y lo depositamos a un tubo de polietileno y se guarda en la nevera a 4 °C. Hasta su análisis. El residuo se lava con agua milli-Q.

Fracción de Mn fácilmente reducible.

Reactivos:

- ▶ Hidroquinone al 0.2%
- ▶ Acetato de amonio

Procedimiento:

Al residuo sólido procedente de la etapa anterior se trata con 10 ml de disolución de 0.2% de Hidroquinone en 1M de NH₄Oac 1M, ajustado a pH = 7.0; y lo colocamos al agitador rotatorio, durante 1 hora a temperatura ambiente (22±2 °C). Este se centrifuga a 3000 r.p.m. durante 30 minutos. Luego filtramos el líquido sobrenadante con filtros de 0.45 u.m y lo depositamos a un tubo de polietileno y se guarda en la nevera a 4 °C. Hasta su análisis. El residuo se lava con agua milli-Q.

Fracción asociada a los carbonatos

Reactivos:

- ▶ Acetato de sodio a 0.5 M
- ▶ Acido acético a 0.5 M

Procedimiento:

Al residuo sólido resultante de la extracción anterior se trata con una 10 ml de disolución de acetato de sodio a 0.5 M y acido acético a 0.5 M, ajustado a pH = 4.74; y lo dejamos en reposo por espacio de 15 horas; luego se lleva al agitador rotatorio, durante 3 horas a temperatura ambiente (22 ± 2 °C). Este se centrifuga a 3000 r.p.m. durante 30 minutos. Luego filtramos el líquido sobrenadante con filtros de 0.45 u.m y lo depositamos a un tubo de polietileno y se guarda en la nevera a 4 °C. Hasta su análisis. El residuo se lava con agua milli-Q.

Fracción asociada a la materia orgánica.

Reactivos:

- ▶ Peroxido de hidrógeno al 30%
- ▶ Acetato de sodio
- ▶ Acido acético

Procedimiento:

Al residuo de la etapa anterior, le añadimos 10 ml de peroxido de hidrógeno. Y digerimos a temperatura ambiente durante una hora, agitando manualmente de forma ocasional para que se produzca un buen ataque. Continuamos con la digestión durante una hora mas en el baño termostatzado a 85 °C

Añadimos otros 10 ml de peroxido de hidrógeno y calentamos en el baño agitador a 85 °C durante una hora. Al cabo de este tiempo incrementamos la temperatura 99 – 99.8 para reducir el volumen. Luego agregamos al residuo 25 ml de acetato de amonio a 1M e inmediatamente la mezcla se coloca al agitador rotatorio por

espacio de 16 horas a temperatura ambiente (22 ± 2 °C). Operamos de forma similar como lo hicimos en las etapas anteriores, filtramos el extracto del residuo centrifugado en tubo de polietileno y lo guardamos en la nevera a 4 °C, para su respectivo análisis.

Fracción asociada a los óxidos e hidróxidos de Fe y de Al.

Reactivos:

- ▶ Di amonio oxalato 1-hidratado PA a 0.175 M
- ▶ Ácido oxálico 2 hidrato a 0.10 M

Procedimiento:

Al residuo sólido resultante de la extracción anterior se trata con una 10 ml de disolución de Di amonio oxalato 1-hidratado a 0.175 M y ácido oxálico a 0.1 M, ajustado a pH = 3.25; y lo dejamos en reposo por espacio de 15 horas; luego se lleva al agitador rotatorio, durante 2 horas a temperatura ambiente (22 ± 2 °C). Este se centrifuga a 3000 r.p.m. durante 30 minutos. Luego filtramos el líquido sobrenadante con filtros de 0.45 u.m y lo depositamos a un tubo de polietileno y se guarda en la nevera a 4 °C. Hasta su análisis. El residuo se lava con agua milli-Q.

Fracción residual.

Reactivos:

- ▶ Ácido nítrico.
- ▶ Ácido clorhídrico.

Procedimiento:

A cada tubo conteniendo el residuo de la tercera etapa se le añade 9 ml de HCl y 3 ml de HNO₃; luego tapamos y agitamos con el fin de desprender todo el residuo de la base y de las paredes de este, para finalmente ser vaciados cuidadosamente en el vaso de reacción de PTFE para microondas.

Por cada 9 muestras se prepara un blanco. El primer vaso de reacción nunca puede ser elegido para el blanco. Porque dentro de este va la sonda de temperatura.

Luego son llevados al Horno Microondas por espacio de 25 minutos para proceder a la digestión de muestra. Pasado este tiempo este se deja enfriar por espacio de 15 minutos dentro del horno y posteriormente son extraídos los vasos de reacción de este, para la recuperación del residuo digerido en los tubos de la centrífuga. Este se centrifuga a 3000 r.p.m. durante 30 minutos.

Filtramos al vacío con filtro de fibra de vidrio de 0,47 micras. Una vez filtrado es vaciado a un matraz aforado de 25 ml, y enrasado con agua Milli-Q. Finalmente, el extracto del residuo del matraz es trasladado a un tubo de polietileno para ser guardado en la nevera a 4 °C., donde permanece almacenado para su respectivo análisis, el cual debe de efectuarse en el menor tiempo posible.

4.2.2. BCR

La características de este procedimiento y su evolución histórica fueron analizadas en el capítulo II. En la figura 2.3 se puede ver todo el procedimiento de manera esquemática.

4.2.2.1. Reactivos utilizados

- ▶ Ácido acético glacial (HAcO). 99%. Fluka, Switzerland.
- ▶ Hidroxilamina, Clorhidrato (H₃NO.HCl). 99%. Fluka, china
- ▶ Peroxido de hidrogeno (H₂O₂). 30%, Fluka, Alemania.
- ▶ Acetato de amonio (NH₄AcO). 98%. Riedel, Haen, Alemania.
- ▶ Ácido clorhídrico (HCl). 32%. Fluka, Switzerland.
- ▶ Ácido nítrico (HNO₃). 65%. Merck, Alemania.

4.2.2.2. Disoluciones

- ▶ Disolución de Ácido Acético Glacial a 0.11 M.
- ▶ Disolución de Clorhidrato de Hidroxilamina, a 0.5 M a pH = 1.5 con HNO₃.
- ▶ Disolución de Peroxido de Hidrógeno al 30%.
- ▶ Disolución de Acetato de Amonio 1 M a pH = 2 con HNO₃.
- ▶ Disolución de HNO₃ 1:3 para la limpieza del material de vidrio.

4.2.2.3. Procedimiento experimental.

Primera etapa:

Mezclamos en un recipiente de polietileno 0.5 gr de residuo y 20 ml de disolución de ácido acético a 0.11 M y lo colocamos al Agitador rotatorio, durante 16 horas a temperatura ambiente (22±2 °C). Transcurrido este periodo, se pasa el contenido del recipiente de polietileno con sumo cuidado, para no perder el contenido de la mezcla a un tubo de centrífuga. Este se centrifuga a 3000 r.p.m. durante 30 minutos. Luego filtramos el líquido sobrenadante con filtros de 0.45 u.m y lo depositamos a un tubo de polietileno y se guarda en la nevera a 4 °C hasta su análisis.

Lavamos el residuo con 20 ml de agua Milli-Q, centrifugamos durante 15 minutos, el agua de lavado se desecha teniendo sumo cuidado de no perder parte del residuo sólido.

Segunda etapa:

Al residuo de la primera etapa le añadimos 20 ml de disolución de clorhidrato de hidroxilamina 0.5 M, acidificada con HNO₃ a pH = 2 y agitamos la mezcla durante 16 horas a temperatura ambiente (22±2 °C). Operamos de forma similar que en la primera etapa separando el extracto del residuo centrifugado. Filtramos el líquido sobrenadante en un tubo de polietileno y guardamos en la nevera a 4 °C hasta su análisis.

Tercera etapa:

Al residuo de la segunda etapa le añadimos 5 ml de peróxido de hidrógeno. Y digerimos a temperatura ambiente durante una hora, agitando manualmente de forma ocasional para que se produzca un buen ataque. Continuamos con la digestión durante una hora más en el baño termostático a 85 °C.

Añadimos otros 5ml de peróxido de hidrógeno y calentamos en el baño agitador a 85 °C durante una hora. Continuamos con la digestión durante una hora más en el baño termostático a 85 °C. Luego agregamos al residuo 25 ml de acetato de amonio a 1M e inmediatamente colocamos la mezcla en el agitador rotatorio por espacio de 16 horas a temperatura ambiente (22 ± 2 °C). Operamos de forma similar como lo hicimos en las etapas anteriores, filtramos el extracto del residuo centrifugado en tubo de polietileno y lo guardamos en la nevera a 4 °C, para su respectivo análisis.

Cuarta etapa:

A cada tubo conteniendo el residuo de la tercera etapa se le añade 9 ml de HCl y 3 ml de HNO₃; luego tapamos y agitamos con el fin de desprender toda el residuo de la base y de las paredes de este para finalmente ser vaciados cuidadosamente en el vaso de reacción de PTFE para microondas analítico.

Por cada 9 muestras se prepara un blanco. El primer vaso de reacción nunca puede ser elegido para el blanco. Porque dentro de este va la sonda de temperatura.

Luego son llevados al Horno Microondas por espacio de 25 minutos para proceder a la digestión de muestra. Pasado este tiempo este se deja enfriar por espacio de 15 minutos dentro del horno y posteriormente son extraídos los vasos de reacción de este, para la recuperación del residuo digerido en los tubos de la centrífuga. Este se centrifuga a 3000 r.p.m. durante 30 minutos.

Filtramos al vacío con filtro de fibra de vidrio de 0,47 micras. Una vez filtrado es vaciado a un matraz aforado de 25 ml., y enrasado con agua Milli-Q. Finalmente, el extracto del residuo del matraz es trasladado a un tubo de polietileno para ser guardado en la nevera a 4 °C, donde permanece almacenado para su respectivo análisis, el cual debe de efectuarse en el menor tiempo posible.

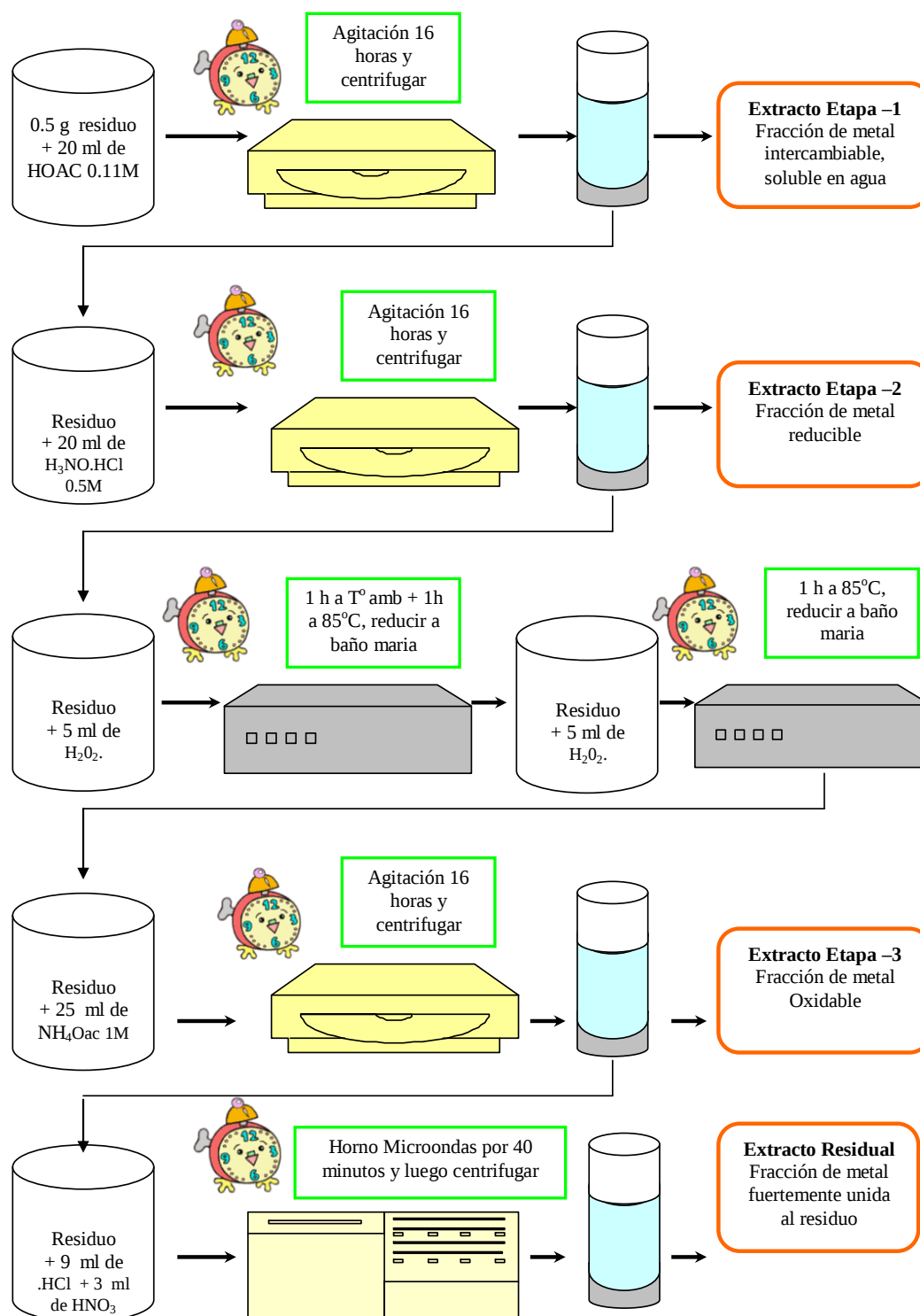


Figura 4.2. Diagrama de flujo del procedimiento experimental del BCR.

4.2.3. TCLP (US-EPA)

4.2.3.1. Reactivos

- ▶ Ácido clorhídrico (HCl). 32%. Fluka, Switzerland.
- ▶ Ácido acético glacial (HAcO). 99%. Fluka, Switzerland.
- ▶ Sodio hidróxido- lentejas (NaOH). 98%. PA, Panreac, España.
- ▶ Agua Milli-Q

4.3.3.2. Disolución

Se prepara una disolución de ácido acético a 0.1 M, y de hidróxido de sodio a 1 M a $\text{pH} = 4.93 \pm 0.05$, inmediatamente antes de comenzar con el test de lixiviación.

4.3.3.3 Procedimiento experimental.

Para realizar el ensayo se mezcla en un recipiente de polietileno 1 gr. de suelo y 20 ml del agente extractante; y lo colocamos al agitador rotatorio, durante 18 horas a temperatura ambiente ($22 \pm 2^\circ\text{C}$). Transcurrido este periodo, se pasa el contenido del recipiente de polietileno con sumo cuidado, para no perder el contenido de la mezcla a un tubo de centrífuga. Este se centrifuga a 3000 r.p.m. durante 30 minutos. Luego separamos y filtramos el líquido sobrenadante con un filtros de 0.45 μm , y lo depositamos a un tubo de polietileno, luego se mide el pH, posteriormente acidificamos el extracto a $\text{pH} = 2$ con HNO_3 y se guarda en la nevera a 4°C hasta su análisis. Este procedimiento se puede observar esquemáticamente en las figuras 4.3.a y 4.3.b.

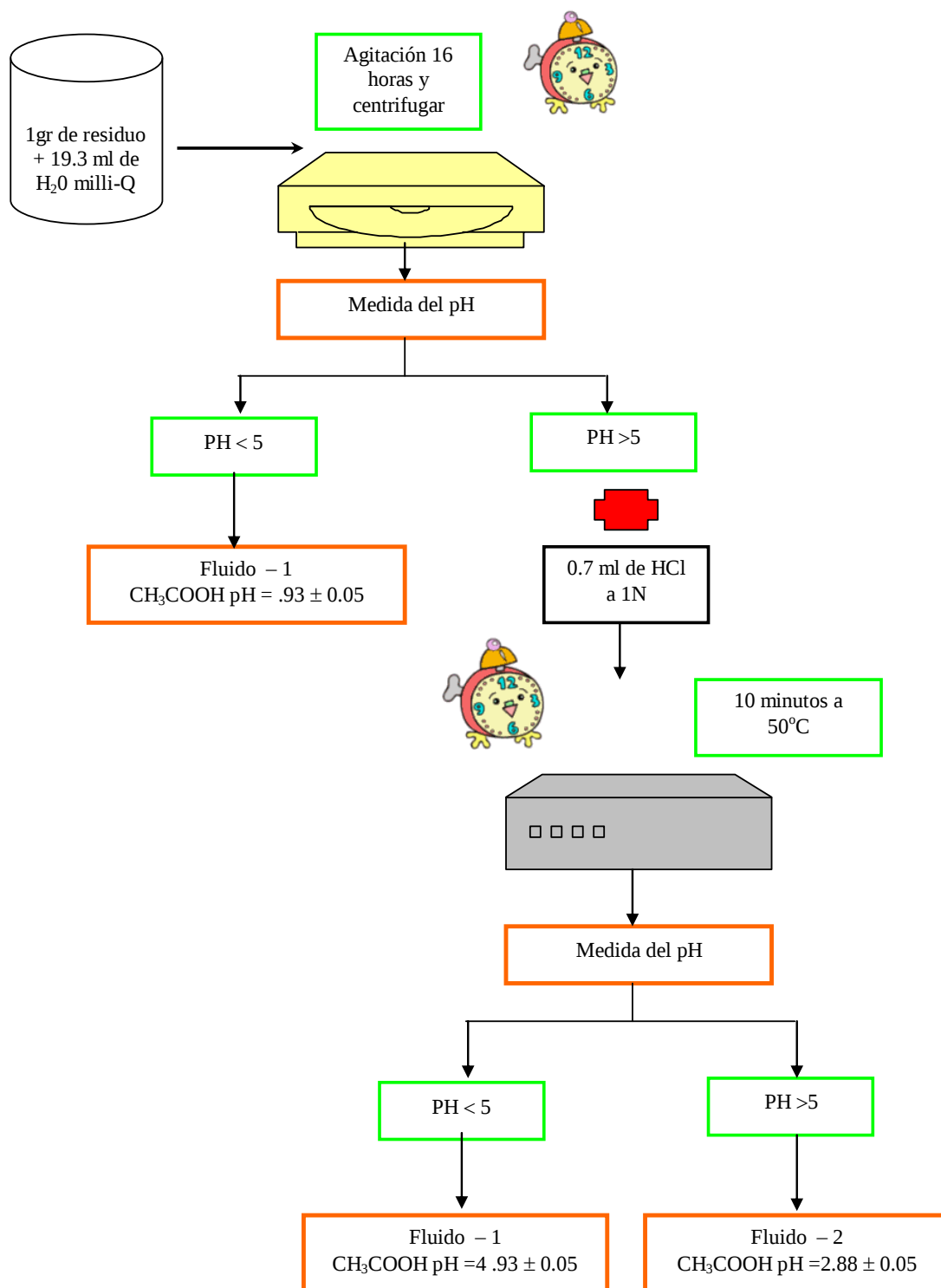


Figura 4.3a. Diagrama elección del agente extractante según el pH del residuo.

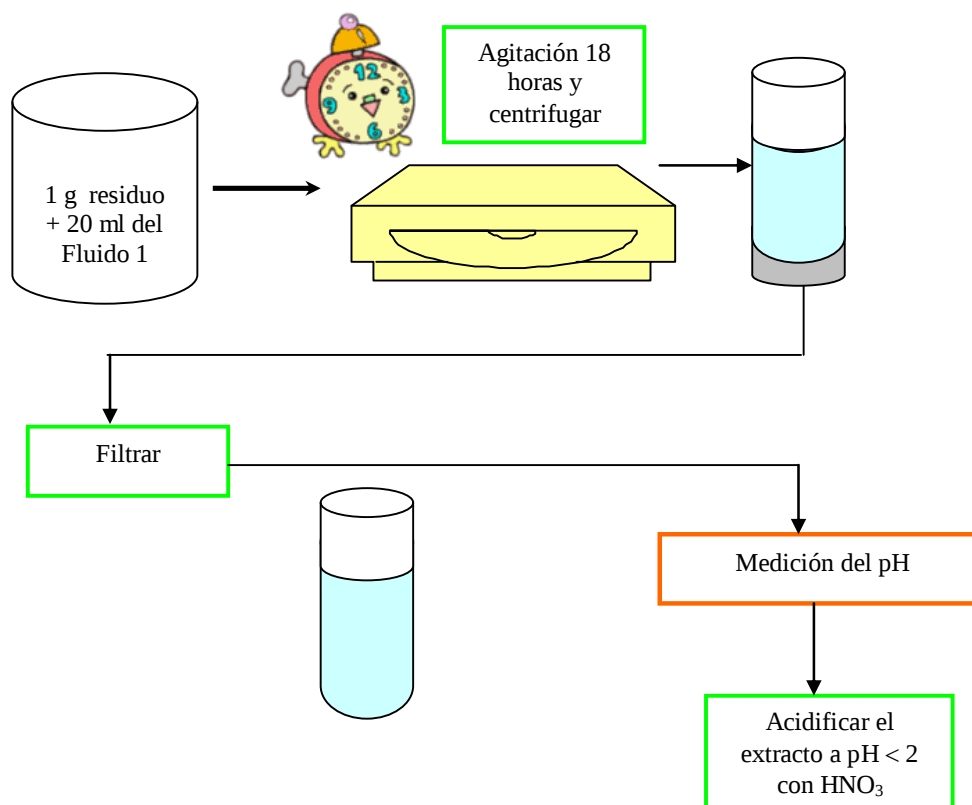


Figura 4.3b. Diagrama de flujo del ensayo TCLP.

4.2.4 DIN 3841-S4

4.2.4.1. Reactivos

- Agua Milli-Q

4.2.4.2. Procedimiento experimental

Mezclamos en un recipiente de polietileno 1 gr. de suelo y 10 ml de Agua Milli-Q. Se coloca al agitador rotatorio, durante 20 horas a temperatura ambiente (22 ± 2 °C). Transcurrido este periodo, se pasa el contenido del recipiente de polietileno con sumo cuidado, para no perder el contenido de la mezcla a un tubo de centrifuga. Este se centrifuga a 3000 r.p.m. durante 30 minutos. Luego separamos y filtramos el líquido sobrenadante con filtros de 0.45 u.m y lo depositamos a un tubo de polietileno, posteriormente medimos los siguientes parámetros: pH, conductividad y lo guardamos en la nevera a 4°C hasta su análisis. El procedimiento de manera esquemática se puede ver en la figura 4.4.

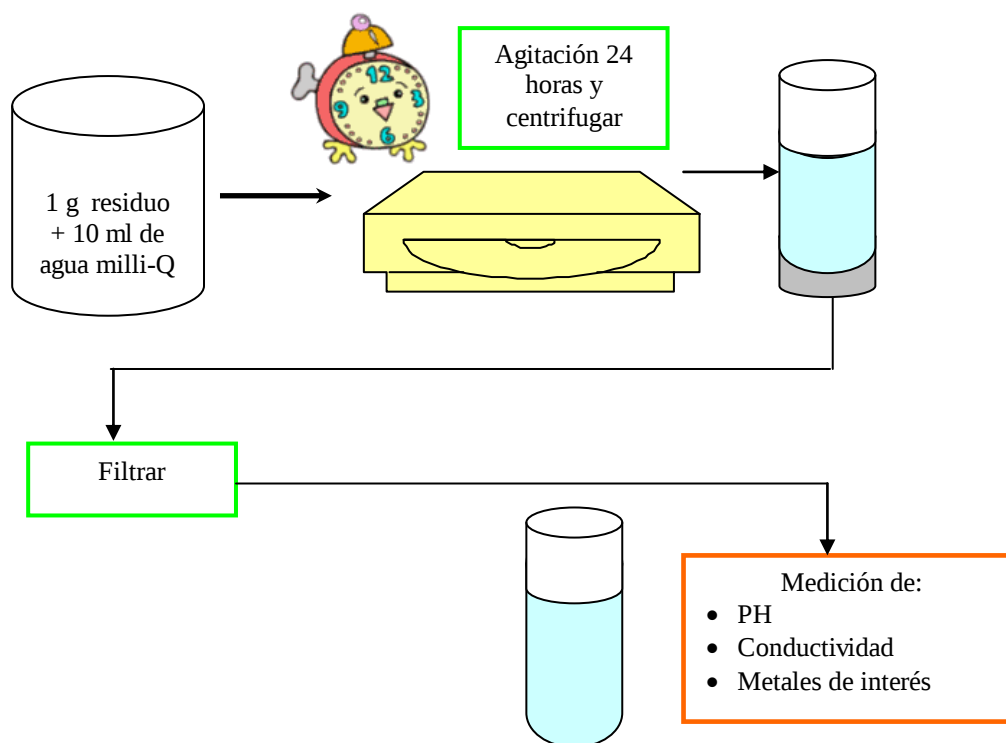


Figura 4.4. Diagrama de flujo del ensayo de la norma DIN.

4.3. Equipos de ensayo y determinaciones analíticas

4.3.1. Instrumentación utilizada

- ▶ Agitador magnético, modelo MC-8 Bunsen, España.
- ▶ Agitador rotatorio, modelo Labinco, España
- ▶ Agitador excéntrico, Kika Labortechnik, KS250 Basic, España
- ▶ Balanza de precisión, modelo ED2245, Sartorius Gottineen – Canadá
- ▶ Baño termostático, modelo Bunsen, Germany.
- ▶ Campana modelo VG 1200, España
- ▶ Centrífuga, modelo P selecta 540, Mixtasel, España.
- ▶ Conductímetro portátil, modelo CM 35, con sensor de temperatura,
- ▶ Espectrofotómetro de emisión atómica secuencial con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES), modelo liberty, series II, Varían, Australia.
- ▶ Espectrómetro de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo, modelo Agilent Serie 7500c, Agilent Technologies, Tokio, Japón.
- ▶ Estufa de secado, modelo P, Selecta, España.
- ▶ Filtros M.E de celulosa, 0.45 μm . Olimpeak, España.

- ▶ Filtros de microfibra de vidrio 47mm Ø. Whatman. Scheicher & Schuell, Inglaterra.
- ▶ Frasco roscado 30ml PS 25 x 90 mm, RUBILABOR SL, España.
- ▶ Horno microondas, Milestone con rotor de alta presión HPR-1000/10S, Sorisole, Bergamo, Italia
- ▶ Micropipetas, modelo Wilson de 10-100µl, 100-1000µl y 0.5-5 ml, Francia
- ▶ pHmetro, modelo GLP 22, Crison, España.
- ▶ Tamices de acero inoxidable de 20 cm de diámetro, de diferentes tamaños de poro, CISA, España.



(a)



(b)



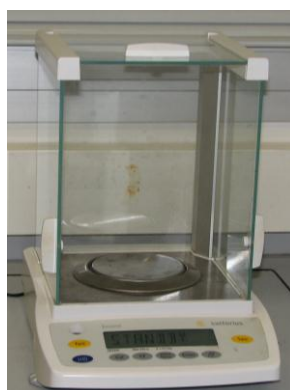
(c)



(d)



(e)



(f)



(g)

Figura 4.5. Algunos instrumentos utilizados: (a) pHmetro; (b) Conductímetro portátil; (c) Termostático; (d) Agitador rotatorio; (e) Centrífuga; (f) Balanza de precisión; (g) Micropipetas

4.3.2. Técnicas analíticas utilizadas para la determinación de los metales de interés

El diseño de una estrategia analítica estará en función del objetivo de la etapa de investigación y de la información previa disponible. Por ello es necesario tener en cuenta tanto la selección de los parámetros químicos como la selección de los métodos analíticos.

Los parámetros químicos se fijan en función de la fase de investigación. En cambio, en la selección de métodos analíticos influye el grado de exactitud requerida, la disponibilidad de una normativa adecuada y el equipamiento exigido para aplicación de esa norma.

En la actualidad existen publicados una gran variedad de métodos analíticos que permiten la determinación de los contaminantes investigados en las matrices de interés. No obstante, antes de seleccionar el método a utilizar habrá que comprobar que cumpla los siguientes requisitos:

- ▶ Ser capaz de alcanzar un grado aceptable de exactitud y reproducibilidad.
 - ▶ Poseer un límite de detección apropiado para la cuantificación de concentraciones inferiores al nivel de referencia.
 - ▶ Tener una respuesta conocida a posibles especies interferentes.
- Ser factible en términos de tiempo de realización y costo

Para la realización de los análisis químicos se recomienda aplicar métodos normalizados, aunque es posible la utilización de metodologías no estandarizadas, siempre y cuando hayan sido adecuadamente validadas.

Es importante recordar que el empleo de métodos normalizados de análisis no garantiza por sí solo la obtención de resultados de la calidad adecuada, entendida ésta como cercanía al valor verdadero del contenido de analitos buscados (exactitud). Puesto que los resultados erróneos pueden producirse por multitud de causas (efectos de matriz imprevistos en la muestra, mal funcionamiento y/o calibración del equipo utilizado, errores humanos, etc.).

Las principales técnicas analíticas empleadas para la determinación de los analitos a diferentes niveles de concentración en el presente estudio han sido la espectroscopía de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) (Montaser, Golightly, 1987 y Ebdon, et al. 1998) y la espectroscopía de masas por plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) (Ebdon, et al. 1998 y Robinson, 2001)

4.3.2.1. Espectrofotómetro de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

La determinación de los metales de interés tanto en los extractos obtenidos por los procedimientos comunes como en las pseudodigestiones que se generaron, se realizó mediante la técnica del ICP-OES cuando dichos analitos se presentaron a un nivel de concentración adecuado (>a 3 veces el límite de detección).

Para el presente estudio se ha empleado el siguiente equipo: Espectrofotómetro de emisión atómica secuencial con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES), modelo liberty, series II, Varian, Australia. (Manual Varian).

Principales características del equipo:

- ▶ El plasma es muy caliente (al rededor de los 6,000 K) irradia niveles peligrosos de energía ultra violeta. La bobina de trabajo opera al 1500 W RMS y el generador de radiofrecuencia a unos 40 MHz.
- ▶ La nebulización es llevada a cabo mediante un nebulizador tipo inert V-Groove,.
- ▶ El tipo de antorcha usada en este ICP, disminuye la cantidad de Argón consumida en comparación con otras utilizadas por diferentes marcas de ICP-OES.
- ▶ La visualización del plasma se ejerce en el modo radial
- ▶ Para el sistema óptico se emplea un monocromador de alta resolución, el cual utiliza un tubo fotomultiplicador como sistema de detección.

- El instrumento se controla a través del software ICP Expert.

Parámetros instrumentales

Para la calibración se hizo uso de los patrones monoelementales, diluidos en HNO₃ con agua Milli-Q. Las determinaciones analíticas se realizaron por triplicado, incluyendo blancos de procedimiento, reactivos y recipientes.

Las condiciones instrumentales, así como las principales longitudes de onda empleadas en los análisis se muestran en la Tabla 4.3. y en la Tabla 4.4.

Tabla 4.3: Parámetros instrumentales:

Parámetros	Valores
Modelo	Liberty serie II
Frecuencia del generador	40 MHz
Tiempo de integración	1 seg
Flujo de Ar en el plasma	12 L/min
Flujo de Ar auxiliar	0.5 L/min.

Tabla 4.4: Longitudes de onda:

Elemento	Longitud de onda	Elemento	Longitud de onda
Zn	202.551	Mn	257.610
Cd	226.502	Cr	267.716
Pb	220.353	As	188.974
Ni	221.647	Fe	259.940
Co	228.616		

4.3.2.2. Espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)

La técnica del ICP-MS fue empleada en el equipo Agilent Serie 7500c (figura 4.6), la cual fue utilizada para la determinación de los analitos en todos aquellos extractos en los que las concentraciones de dichos analitos resulto inferior a los correspondientes valores del limite de detección de la técnica de

ICP.OES. A continuación se describen las principales características del equipo empleado (Manual Agilent).



Figura 4.6. Representación del ICP – MS empleado en este estudio

Principales características del equipo:

- ▶ El generador de radiofrecuencia de estado sólido del modelo opera en 27.12 MHz pudiendo generar una potencia incidente máxima de 1600 W.
- ▶ La nebulización se lleva a cabo empleando un nebulizador Babington.
- ▶ La cámara de nebulización es cónica de bola de impacto refrigerado por un Peltier a una temperatura de 4 C. controlada por software.
- ▶ El inyector es de 1.5 mm de diámetro.
- ▶ Las muestras líquidas introducidas en el instrumento deben contener, por regla general, menos del 0.2% de sólidos disueltos

para minimizar la deposición sobre los conos que componen la interfase existente entre la antorcha y el sistema de lentes. De lo contrario, se favorecerá la obturación del paso de los iones a través de dichos conos. Frente al ICP-OES, esta es una diferencia reseñable, dado que el ICP-OES permite emplear soluciones con un contenido superior al 1% de sólidos disueltos. Por otra parte, la utilización de disolventes orgánicos requiere el ajuste de las condiciones para el mantenimiento del plasma al igual que el ICP-OES. Finalmente la acidez de las muestras debe limitarse al 2% (de HNO_3 y HCL), dado que contenidos superiores pueden erosionar la interfase.

Parámetros instrumentales.

- ▶ La calibración se efectúa empleando patrones preparados a partir de la dilución de stocks multielementales comerciales.
- ▶ Se seleccionan los isótopos mayoritarios de los analitos de interés que se encuentren libres de interferencias isobáricas o poliatómicas en la medida de lo posible.
- ▶ Las determinaciones analíticas se efectuaron por triplicado incluyendo blancos de procedimientos.

Dentro de sus ventajas y desventajas de cada una de las técnicas ICP-OES y ICP-MS podemos citar (Tabla 4.5)

Tabla 4.5: Comparación entre la técnica de ICP-OES y ICP-MS

Ventajas de la técnica ICP-OES	Desventajas de la técnica ICP-OES
▶ Amplio intervalo lineal ▶ Bajas interferencias de matriz. ▶ Análisis multielemental simultáneo o secuencial de diversos elementos en diferentes concentraciones. ▶ Análisis de constituyentes mayoritarios, minoritarios y trazas. ▶ La excitación de las líneas más sensibles para casi todos los elementos. ▶ La inexistencia de problemas de ionización, ya que el medio contiene una densidad de electrones elevada. ▶ Poco volumen de muestra.	▶ Los costos de adquisición del equipo como su mantenimiento son altos. ▶ El consumo de Ar. es elevado.
Ventajas de la técnica ICP-MS	Desventajas de la técnica ICP-MS
▶ Bajos límites de detección por lo general de 100 a 1000 veces inferiores a los obtenidos con el ICP-OES. ▶ Determinación rápida de un gran número de elementos metálicos. ▶ Identificación de la composición isotópica elemental de una muestra.	▶ Los costos de adquisición del equipo como su mantenimiento son altos, como también la formación del personal, el cual debe encontrarse adecuadamente entrenado ▶ El consumo de argón también es elevado ▶ Más problemas de interferencias espectrales

4.3.2.3. Horno microondas

Para el presente estudio se ha empleado un horno microondas, Milestone, la cual se muestra en la figura 4.7, este trae consigo una serie de ventajas como la agitación magnética individualizada para cada contenedor de digestión, un sensor de temperatura en el rango de 0-250 °C, y un sensor de vapores orgánicos. Emplea un magnetrón de 24.55 MHz para la generación de microondas, pudiendo suministrar potencias variables entre 300 y 1200W. El rotor giratorio de alta presión HPR-1000/10S, con capacidad para colocar 10 contenedores de PTFE (politetrafluoroetileno), lo cual

oscila por cada ciclo en 355° . Dichos contenedores son transparentes a las microondas y es donde se lleva a cabo las reacciones que conducen a la digestión de las muestras.



Figura 4.7. Horno microondas Milestone con su respectivo controlador de temperatura y presión

Estos contenedores son extremadamente resistentes e inertes químicamente, disponiendo de un sistema para la liberación de eventuales excesos de presión en el interior mediante la ruptura del disco o membrana de seguridad. Este sistema sirve para prevenir liberaciones bruscas de vapores de gases por sobrepresión que podrían dañar el equipo. Como se muestra en la figura 4.8.



Figura 4.8. Esquema de los componentes de un contenedor de reacción de PTFE para microondas analítico

Este equipo es empleado en el último paso del BCR y de la secuencia de extracción múltiple, así como para la digestión total de la muestra.

El uso de este microondas presenta las siguientes ventajas:

- ▶ Alta temperatura de las soluciones ácidas que implica ventajas cinéticas.
- ▶ Alta presión que no interfiere en la velocidad de reacción ni en la capacidad de los reactivos.
- ▶ Cantidades estequiométricas de ácido utilizado.
- ▶ Blanco reducido debido a que la reacción se lleva en contenedor cerrado y controlado.
- ▶ Bastantes ácidos muestran capacidades de oxidación superior a elevadas temperaturas.
- ▶ El material de los contenedores evita la contaminación y es apto para el análisis de elementos trazas.

El principal inconveniente de realizar los procesos de digestión con contenedores cerrados es que se limita el tamaño de la muestra a analizar un máximo de 2 gramos. Lo cual puede condicionar la técnica de análisis instrumental que posteriormente se utilice a la hora de realizar la cuantificación del elemento si esta requiere de mayor volumen de muestra.

4.3.3. Preparación de patrones

En la preparación de patrones se emplearon estándares de 1000 ppm de Zn, Cd, Pb, Ni, Co, Mn, Cr, As, Fe, de la marca Romil. En la tabla 4.6 se muestran los diferentes patrones utilizados en cada uno de los metales.

Tabla 4.6. Relación de los diferentes patrones utilizados.

Metales/ patrones	ICP-OES (ppm)						ICP-MS (ppb)					
	0.5	1	2	10	30	50	5	10	20	50	100	200
Zn	0.5	1	2	10	30	50	5	10	20	50	100	200
Cd	0.5	1	2	10	30	50	5	10	20	50	100	200
Pb	0.5	1	2	10	30	50	5	10	20	50	100	200
Ni	0.5	1	2	10	30	50	5	10	20	50	100	200
Co	0.5	1	2	10	30	50	5	10	20	50	100	200
Mn	0.5	1	2	10	30	50	5	10	20	50	100	200
Cr	0.5	1	2	10	30	50	5	10	20	50	100	200
Fe	0.5	1	2	10	30	50	5	10	20	50	100	200
As	0.5	1	2	10	30	50	5	10	20	50	100	200

4.4. Trabajo de gabinete

4.4.1. Soporte informático

En el procesamiento de los datos y su interpretación y análisis se han empleado los diferentes programas que se relacionan a continuación.

- ▶ Hoja de calculo Microsoft Excel
- ▶ La edición se ha hecho con los programas Microsoft Word Microsoft PowerPoint.

CAPITULO V

RESULTADOS

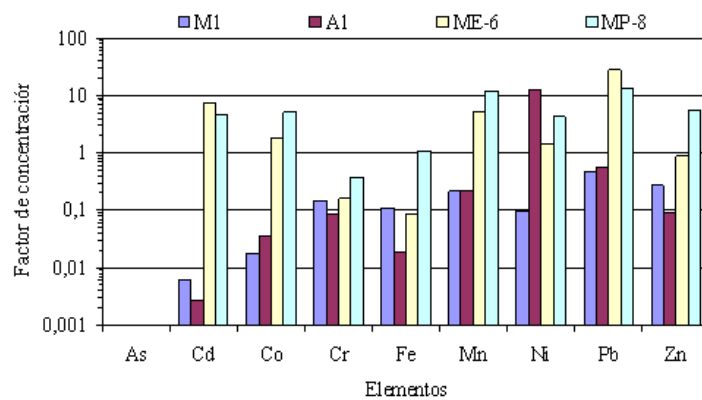


Figura 5.6: Factores de concentración para los nueve metales estudiados en cuatro muestras pertenecientes a Cuba (M1), República Dominicana (A1), Perú (MP-6) y España (ME-8)

5.1. Características físicas y químicas de las muestras

5.1.1. Medidas del pH

Las muestras del perfil laterítico de Cuba se caracterizan por presentar un pH inferior a 6,5 y superior a 5,1. De acuerdo a este valor de pH se clasifican como ligeramente ácido la M9, Fuertemente ácido la M3 y el resto M1, M4, M5 y M6 como medianamente ácido (tabla 5.1). En el caso de República Dominicana van desde medianamente ácido 5,6 hasta neutro 7,09. Las muestras A1 y B2 son ligeramente ácidas, la B1 y C2 medianamente ácida y la C1 y D1 neutras.

Tabla 5.1: Valores de pH y conductividad eléctrica (CE) medidos en las muestras del perfil de suelo laterítico de Cuba. Ratio de la solución 1:5. La clasificación del pH es de acuerdo al Departamento de agricultura de los Estados Unidos, 1971).

MUESTRA	pH	CE (uS)	Clasificación por el pH
Republica Cuba	n=3	n=3	
M-1	5,72	413	Medianamente ácido
M-3	5,16	366	Fuertemente ácido
M-4	5,94	334	Medianamente ácido
M-5	5,73	322	Medianamente ácido
M-6	5,61	556	Medianamente ácido
M-9	6,45	873	Ligeramente ácido
Republica Dominicana			
A-1	6,44	39,1	Ligeramente ácido
B-1	5,65	27	Medianamente ácido
B-2	6,38	30,6	Ligeramente ácido
C-1	6,62	32,8	Neutro
C-2	6,06	24,7	Medianamente ácido
D-1	7,09	69,6	Neutro
España			
ME-6	5,71	4381	Medianamente ácido
Perú			
MP-8	6,03	2162	Medianamente ácido

5.1.2. Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica en el caso de las muestras del perfil de suelo de Cuba es un orden de magnitud superior al de República Dominicana (tabla 5.1). En las muestras de residuos de flotación, de Cartagena en España y de la Cuenca alta del Río Santa en Perú, es de dos órdenes de magnitud con relación a las de los perfiles de suelo.

5.1.3. Granulometría

El material estudiado en cada una de las muestras es con granulometría inferior a 2 mm. En todos los casos de acuerdo a este parámetro las muestras son clasificadas como limos.

5.2. Norma DIN. Secuencia de extracción simple

El ensayo DIN se realizó sobre las muestras M-1, A-1, ME-8 y MP-8 que se caracterizan por tener un pH superior a 5.5 e inferior a 6.5, lo que las clasifica como materiales de medianamente ácido a ligeramente ácido (tabla 5.1). La selección de estas tiene como base que el pH de equilibrio del agua de lluvia es 5,5 y que las muestras que presentan un pH inferior a 5,5 se consideran fuertemente ácidos de acuerdo con la clasificación del Departamento de Agricultura de los Estados Unidos, (1971) (tabla 1.6, Capítulo I). Por debajo de 5,5 la movilidad de los metales se incrementa considerablemente. Además en el caso de las muestras de suelo son muestras que presentan contenidos anómalos de diferentes metales (Ni, Cr, Co, etc.). Los resultados de este ensayo nos permitirán clasificar las muestras (los residuos y los estériles) de acuerdo a la concentración en el lixiviado de diferentes elementos considerados tóxicos, el pH, la conductividad eléctrica (CE) y el contenido de orgánicos totales (TOC). La clasificación se realiza en tres clases ó categorías: C.I residuos inertes, C.II: residuos peligrosos, C.III: residuos muy peligrosos (tabla 5.2). Con que solo se supere el valor señalado en uno de los indicadores analizados es suficiente para que la muestra analizada pase a la clase de residuo siguiente.

Si se observan los resultados de la concentración del lixiviado de metal medido en cada una de las muestras se puede apreciar que la concentración de metal lixiviada es baja en todas. Sin embargo de acuerdo al valor de la conductividad las muestras ME-6 y MP-8 se clasifican como residuos muy peligrosos. En cuanto al contenido de sulfato solo entran en esta categoría las muestras ME-6 y MP-8, lo cual es coherente pues son relaves procedente de procesos de flotación en lo que se empleaban minerales de Zn y Pb asociado a sulfuros polimetálicos. En el caso de las muestra A1 y M1 se clasificaría como residuo inerte. De acuerdo a la conductividad eléctrica se puede apreciar que también las muestras ME-6 y MP-8 superan en mas de un orden de magnitud el

valor fijado para clasificarlo como residuo muy peligroso. Esto demuestra que aunque siempre se habla del pH como uno de los indicadores de contaminación muy importante es posible comprobar que con solo tener el valor de la conductividad eléctrica es un buen indicativo de la existencia de contaminación ambiental importante y la existencia de riesgo.

Tabla 5.2: Criterios para la clasificación de los residuos en función de la concentración de los diferentes elementos en el lixiviado de la aplicación de la norma DIN 3814-S4 sobre una muestra de residuo sólido. C.I residuos inertes, C.II: residuos peligrosos, C.III: residuos muy peligrosos. Los valores en Blanco no fueron medidos.

Parámetro	Clase de residuo			Muestras (n=3)			
	C.I	C.II	C.III	M1	A1	ME-6	MP-8
pH	5,5 <R<12	4<R<13	4<R<13	5,72	6,44	5,92	6,03
Conductividad (mS/cm)	6,00	50,00	100,00	413,00	39,10	2710,00	2160,00
TOC (mg C/l)	40,00	100,00	200,00				
Arsénico (mg/l)	0,10	0,50	1,00	0,01	0,04	0,00	60,70
Cadmio (mg/l)	0,10	0,20	0,50	0,00	0,00	0,50	0,10
Cobre (mg/l)	2,00	5,00	10,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cromo VI (mg/l)	0,10	0,10	0,50	0,00	0,00	0,00	0,00
Cromo total (mg/l)	0,50	2,00	5,00	1,00	0,01	0,00	4,10
Mercurio (mg/l)	0,02	0,05	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00
Níquel (mg/l)	0,50	1,00	2,00	0,00	0,10	0,00	2,00
Plomo (mg/l)	0,50	1,00	2,00	0,00	0,01	0,03	0,00
Zinc (mg/l)	2,00	5,00	10,00				
Índice de fenoles (mg/l)	1,00	10,00	50,00				
Fluoruros (mg/l)	5,00	25,00	50,00				
Cloruros (mg/l)	500,00	5000,00	10000,00				
Sulfatos (mg/l)	500,00	1500,00	5000,00	8,40	12,00	3216,07	1875,39
Nitritos (mg/l)	3,00	10,00	30,00				
Amonio (mg/l)	5,00	200,00	1000,00				
Cianuros (mg/l)	0,10	0,50	1,00				
AOX (mg Cl/l)	0,30	1,50	3,00				

El hecho de clasificar los residuos de acuerdo a su peligrosidad tiene implicaciones económicas importantes, pues como se puede observar en la tabla 5.3 requieren para su almacenamiento una barrera de ingeniería que en el caso de los residuos inertes es de un metro, pero en el caso de los residuos muy peligrosos es de 5 metros y conductividad hidráulica saturada de 10-7 m/s. En el caso de los residuos muy peligrosos la permeabilidad es aun menor de 10-9 m/s. Esto significa que económicamente el gasto y los niveles de control y de seguridad en la instalación se incrementan cinco veces.

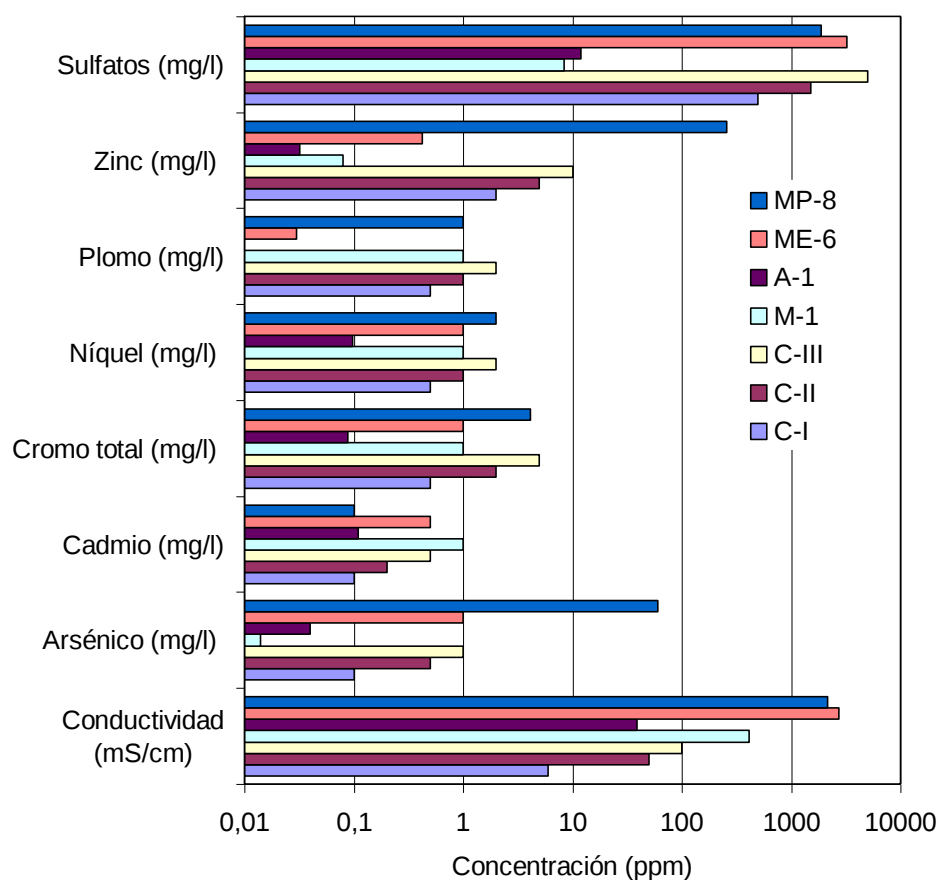


Figura 5.1. Comparación entre los valores límites para clasificar los residuos de acuerdo a los parámetros establecidos y los resultados de las cuatro muestras a las que se le ha realizado el ensayo de lixiviado establecido por la norma DIN. C.I residuos inertes, C.II: residuos peligrosos, C.III: residuos muy peligrosos.

Tabla 5.3: Característica de la capa impermeable en el fondo de los vertederos (directiva Europea 1999/31/CE).

Tipo de vertedero	Permeabilidad (K) (m/s)	Espesor de la capa impermeable (m)
Vertederos para residuos peligrosos	1.0×10^{-9}	5
Vertederos para residuos no peligrosos	1.0×10^{-9}	1
Vertederos para residuos inertes	1.0×10^{-7}	1

5.3. Método BCR

5.3.1. Cuba (muestra M-1)

Como se puede apreciar en la figura 5.2, con la utilización de un ácido débil (ácido acético) en la **Etapa-1** se consigue extraer la fracción de metal débilmente unida al residuo ya sea a través de interacciones electrostáticas,

en posiciones intercambiables o coprecipitados junto a los carbonatos presentes en la muestra.

Los resultados muestran que hay una fracción importante de Fe, Ni, Mn, Pb y Zn. Esto es un buen indicador la movilidad de estos metales en el residuo estudiado.

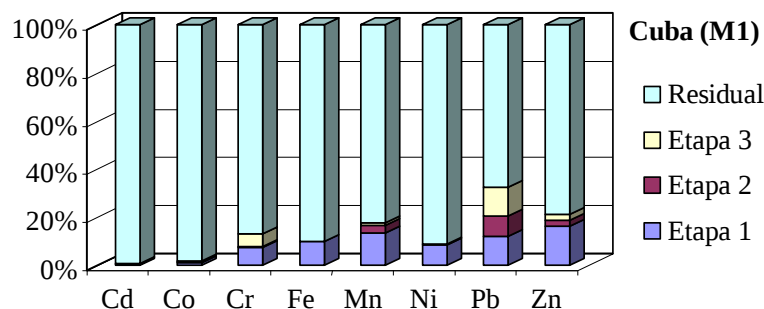


Figura 5.2. Distribución en por ciento de las cuatro fracciones de los nueve metales analizados en la muestras de Cartagena España.

En la **Etapa-2** mediante la utilización de un agente reductor ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) se consigue extraer la fracción de metal unida a óxidos de Fe y Mn. Se ha comprobado que solamente el Mn, Pb y Zn presentan un valor significativo en esta fracción.

En la **Etapa-3** se realiza la degradación de la materia orgánica mediante un agente oxidante como el peróxido de hidrógeno permite la extracción de la fracción de metal soluble unida a los compuestos orgánicos y sulfuros presentes en la muestra. En la figura 5.2 se observa que solamente el Cr, Pb y Zn presentan una fracción de metal apreciable asociada a esta fase.

Con la utilización de una digestión ácida con agua regia es posible determinar la fracción residual de metal más fuertemente unida al residuo y que en principio no será liberada en condiciones ambientales normales. La fracción residuos se realiza la extracción de la proporción de metal que en principio no va a afectar al medio ambiente. En la figura 5.2 se puede comprobar que en todos los metales la fracción es superior a al 80% y

solamente en el Pb es algo inferior. En el caso del Co, Cr, Cd e Fe supera el 90% de la masa total de estos.

5.3.2. Republica Dominicana (muestra A-1)

En la **Etapa-1** se aprecia que más del 50% del Ni existente en la muestra esta asociado a esta fase, el cual se caracteriza por ser un metal muy móvil y la posibilidad de ser transferido al medio ambiente es muy grande. En el caso del Pb, Zn, Mn, Fe y Cr se aprecia una pequeña fracción de estos elementos en esta fase. Las concentraciones de estos elementos detectadas en esta etapa son coherentes con las concentraciones medidas en las aguas subterráneas de la zona.

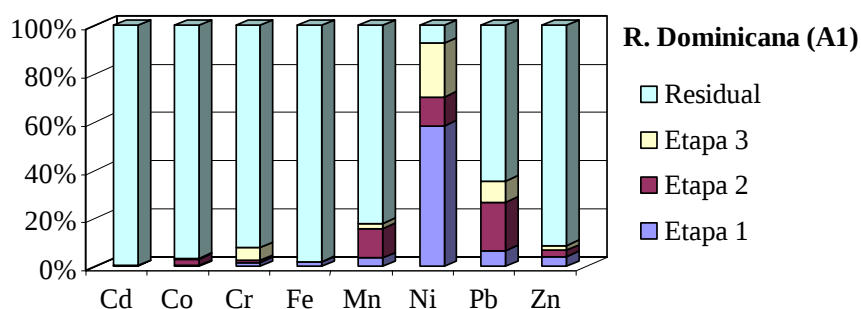


Figura 5.3. Distribución en por ciento de las cuatro fracciones de los nueve metales analizados en las muestras de Cartagena España.

En la **Etapa-2** con la utilización como extractante de un agente reductor ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) se consigue extraer la fracción de metal unida a óxidos de Fe y Mn. Se ha comprobado que solamente el Pb, Mn, Zn presentan un valor superior al 5% y que es muy significativo en esta fracción. El Co, Zn y Cr presentan un cierto valor inferior al 3%. El Cd y el Fe no presentan ningún valor en esta fracción (Figura 5.3).

La **Etapa-3** se realiza la degradación de la materia orgánica mediante un agente oxidante como el peróxido de hidrógeno lo que permite la extracción de la fracción de metal soluble unida a los compuestos orgánicos y sulfuros presentes en la muestra. En la figura 5.3 se observa que solamente el Ni, Cr, Pb Mn y Zn presentan una fracción de metal apreciable asociada a

esta fase. En el caso del Ni la concentración es superior al 10%, mientras que en el Pb es del 5%.

En los resultados del ataque con agua regía para estimar la fracción de metal residual se puede apreciar que la mayor concentración de Cr, Fe, Mn, Co, Cd, Zn, Pb. En el caso del Ni sucede lo contrario, la mayor fracción se encuentra en fracción fácilmente movible, seguido de la fracción asociada o la materia orgánica y los óxidos de Fe y Mn, finalmente aparece la fracción residual.

5.3.3. Cartagena España

Los resultados de **la Etapa-1** se aprecia que todos los metales presentan cierta concentración en esta fase. Más del 60% del Mn y el 50% de Ni existente en la muestra esta asociado a esta fase. Esto indica que el Ni y Mn se caracterizan por ser metales muy móviles y la posibilidad de ser transferido al medio ambiente es muy grande. En el caso del Cd, Co, Pb y Zn se aprecia que más del 10% de estos metales se encuentran en estas fases. El Fe y Cr presentan una pequeña fracción de estos elementos en esta fase. Las concentraciones de estos elementos detectadas en esta etapa son coherentes con las concentraciones medidas en las aguas subterráneas de la zona.

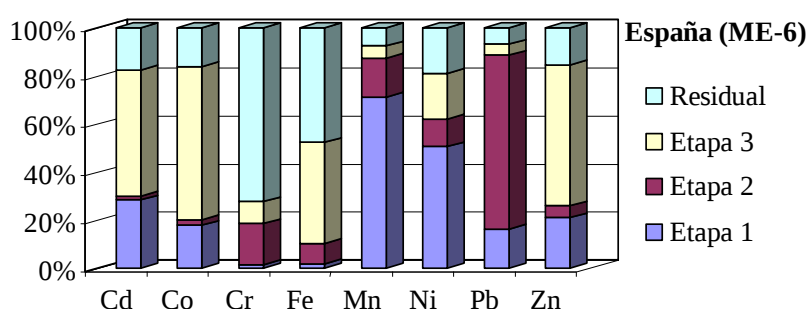


Figura 5.4. Distribución en por ciento de las cuatro fracciones de los nueve metales analizados en las muestras de Cartagena España.

En la **Etapa-2** con la utilización como extractante de un agente reductor ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) se consigue extraer la fracción de metal unida a óxidos de Fe y Mn. Se ha comprobado que todos los metales presentan una cierta masa asociada a esta fase. Se puede señalar que en el caso del Pb es superior al

70%, mientras que el Mn, Cr, Ni y Fe es superior al 4% e inferior al 10%. El Cd, Co y Zn superior al 1% e inferior al 3% (figura 5.4).

La degradación de la materia orgánica mediante un agente oxidante como el peróxido de hidrógeno en la **Etapa-3** permite la extracción de la fracción de metal soluble unida a los compuestos orgánicos y sulfuros presentes en la muestra. En la figura 5.4 se observa que menos el Zn, los siete metales (Cr, Cd, Co, Fe, Ni, Mn, Pb) presentan una cierta cantidad asociadas a la Materia Orgánica. En el Co, Cd y Zn la masa liberada en esta fase es superior al 50%. Para el Fe es del 40% y en el caso del Ni de un 20%. El Cr es de un 10% la masa total liberada. El Pb y el Mn la masa liberada es en torno al 3%.

La fracción residual solo es dominante en el caso del Cr que es superior al 70%, mientras que en el Fe esta en torno al 50%. En el caso de Co, Cd, Ni y Zn es de un 20%, mientras que para el Mn y el Pb es inferior al 10%. Este comportamiento nos muestra que en este tipo de relaves a pesar de tener un pH superior a 5,5 la movilidad de los metales es muy grande.

5.3.4. Perú

Los resultados de la **Etapa-1** se aprecia que siete de los ocho metales (Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb y Zn) estudiados presentan cierta concentración en esta fase. EL Cd presenta un 40% de su masa en esta fase, en el caso del Zn es del 20%. El Mn y el Ni es superior al 10% y en el Pb, Co y Cr es muy inferior al resto (Figura 5.5).

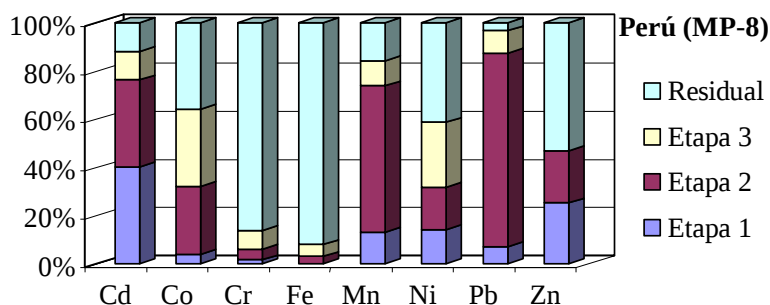


Figura 5.5. Distribución en por ciento de las cuatro fracciones de los nueve metales analizados en las muestras de residuo de flotación de la Cancha de relaves Chahuapampa en la cuenca alta del Río Santa Perú.

En la **Etapa-2** se ha comprobado que todos los metales presentan una cierta masa asociada a los óxidos de Fe y Mn (MP-8). En el Pb más del 80% esta asociado. En el Mn es en torno al 50%. Para el Cd es de más del 30%. El Co presenta una masa en torno al 28% y en el Ni es cercana al 20%. Para el Fe y Cr es muy inferior situándose en torno al 2% (figura 5.5).

La degradación de la materia orgánica mediante un agente oxidante como el peróxido de hidrógeno en la **Etapa-3** permite la extracción de la fracción de metal soluble unida a los compuestos orgánicos y sulfuros presentes en la muestra. En la figura 5.5 se observa que siete de los ocho metales estudiados presentan una cierta masa de metal asociado a esta fase. El Co y el Ni son los que presentan los mayores valores de metal asociado a esta fase con un 30% y 20% respectivamente. En el resto de metales la concentración es mucho menor. Para el Zn la concentración es muy baja inferior al límite de detección del equipo.

5.3.5. Factor de concentración (Cf)

El factor de concentración en cada uno de los metales se calcula de acuerdo a la ecuación 5.1. Como se puede apreciar en la figura 5.6 las muestras de los perfiles de suelo; el de Cuba tienen un factor de concentración inferior a uno en los nueve metales estudiados, en la Republica Dominicana a excepción del níquel, que presenta un factor de concentración superior a 12 el resto es inferior a uno. El hecho de que el Ni tenga ese elevado factor de concentración indica que es muy móvil en esas condiciones. Las muestras de los lodos de flotación de España y Perú presentan un Cf superior a uno en seis metales (Zn, Pb, Ni, Mn, Cd y Co) mientras que en el caso de la muestra del Perú también el hierro presenta un CF superior a la unidad. De los resultados se puede comprobar que las muestras de los lodos de flotación (ME-6 MP-8) son las que presentan el mayor riesgo ambiental por la elevada movilidad de los metales fundamentalmente (Zn, Pb, Ni, Mn, Cd y Co). Considerando este criterio las muestras de la República Dominicana (A-1) debido a la movilidad del Ni habría que considerarla como de gran riesgo a pesar de ser un material del perfil del suelo natural, pues el factor de concentración es superior a 12.

$$C_f = \frac{\text{Etapa1+ Etapa2 + Etapa3}}{\text{Concentración de metal en la fracción residual}} \quad (5.1)$$

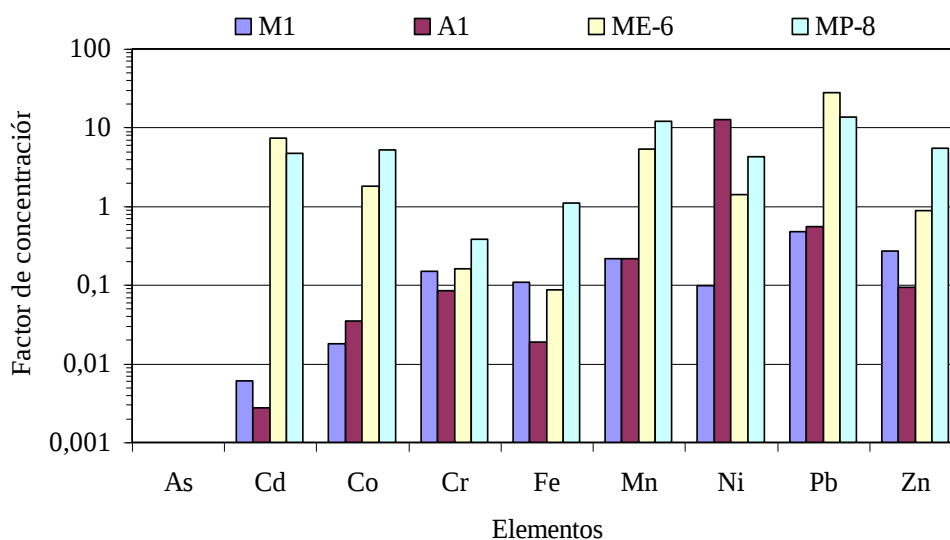


Figura 5.6. Factores de concentración para los nueve metales estudiados en cuatro muestras pertenecientes a Cuba (M1), República Dominicana (A1), Perú (MP-6) y España (ME-8)

Tabla 5.4: Valores medios del factor de concentración (C_f) para los nueve metales estudiados en las cuatro muestras.

Metales	M-1	A-1	ME-6	MP-8
Cd	0,006	0,003	7,358	4,667
Co	0,018	0,035	1,789	5,178
Cr	0,148	0,084	0,161	0,382
Fe	0,109	0,019	0,086	1,092
Mn	0,215	0,215	5,307	12,067
Ni	0,098	12,549	1,413	4,229
Pb	0,479	0,548	28,026	13,530
Zn	0,270	0,093	0,881	5,459
As	0,000	0,000	0,000	0,000

5.4. Método TCLP

El método TCLP es el método propuesto por la US-EPA para determinar concretamente si un residuo puede ser considerado como tóxico y, por tanto, como peligroso. La toxicidad del residuo mediante este método es evaluada a través del estudio de los constituyentes tóxicos presentes en el residuo que pueden contaminar las aguas superficiales o subterráneas a niveles peligrosos para el medio ambiente y para la salud. El agente extractante utilizado en este ensayo es

ácido acético (CH_3COOH) a $\text{pH}=4.93\pm0.05$. Un residuo será considerado peligroso si en el extracto obtenido uno o varios de los componentes tóxicos (orgánicos e inorgánicos) reconocidos en los NIPDWS (Nacional Interim Primary Drinking Water Standards) superan con un factor de 100 el valor tabulado (el coeficiente 100 representa un factor de dilución y atenuación estimado). En la tabla 5.5 y figura 5.7 se presentan las concentraciones de los nueve metales estudiados en los lixiviados y las concentraciones límite permitidas para determinados metales en los extractos obtenidos mediante este método de lixiviación. Además se pone como referencia la del NIPDWS.

De acuerdo con estos resultados se puede apreciar que solamente las muestras MP-8 y ME-6, se pueden considerar como peligrosas para el medio ambiente por su grado de toxicidad debido a que en el lixiviado se encuentran sustancias catalogadas como peligrosas para los rangos de concentración medidos. En el caso de la MP-8 supera los límites de contaminación permitidos (LCP) en tres metales (Zn, Mn y As). La concentración de As es 5 veces superior al LCP, la concentración de Zn es 8 veces en LCP y la de Mn es tres veces superior al LCP. En la Muestra de España ME-6 solo se supera la concentración de Zn.

Tabla 5.5: Concentración de los metales en los extractos y los niveles de contaminación permitido (NCP) por la USEPA y los valores del “Nacional Interim Primary Drinking Water Standards” para aguas de consumo humano.

Muestras	Sulfatos	As	Cd	Co	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
M-1		0,00	0,00	0,00	0,01	0,06	0,06	0,04	0,01	0,01
A-1		0,00	0,00	0,00	0,06	0,07	0,22	0,10	0,00	0,06
ME-6			0,09	0,01	0,00	14,20	7,49	0,07	0,37	13,64
MP-8		56,09	0,19	0,13	0,00	4,94	150,91	0,20	0,90	42,12
LCP	1500,00	10,00	0,50		10,00	30,00	50,00	1,00	1,00	5,00
NIPDWS		0,10	0,05		0,10	0,30	0,50	0,01	0,01	0,05

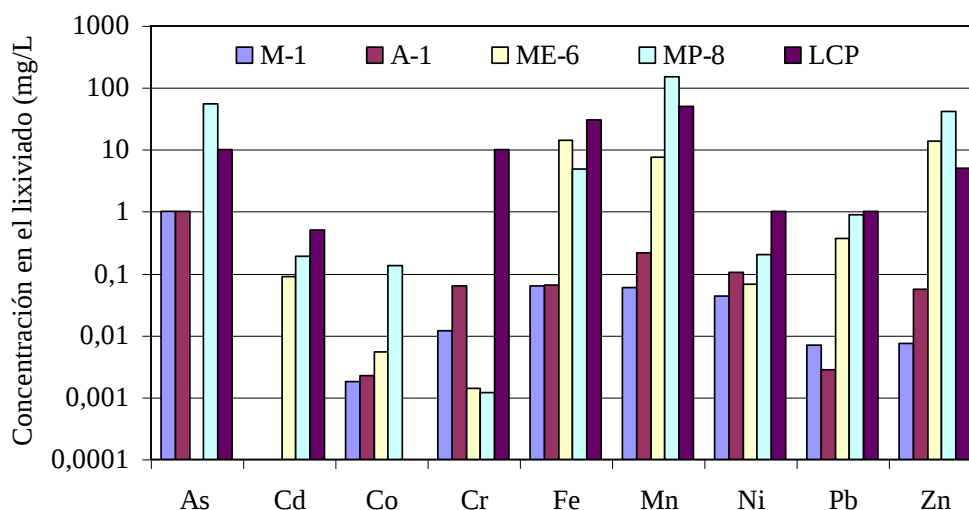


Figura 5.7. Comparación entre la concentración de los metales en el extracto y los valores límites de contaminación permitidos (LCP).

El conocimiento de la masa lixiviada es importante, pues nos da una idea del volumen de contaminación que se puede liberar por unidad de masa. La masa lixiviada se calcula por la siguiente expresión:

$$Sd = \frac{(C_{wf} - C_{wi})V}{M} \quad (5.2)$$

La masa de soluto lixiviada o desadsorbida (Sd) se determinó por diferencia entre la concentración inicial de la solución acuosa sin soluto (C_{wi}) y la concentración en la solución acuosa final (C_{wf}) después de su interacción con la masa de suelo que se había usado en el proceso de adsorción. En la ecuación M es la masa total de residuo en contacto con agua y V volumen de agua o de la solución electrolítica que se emplee en el ensayo de lixiviado.

En la figura 5.8 se puede apreciar la masa de metal lixiviada en cada una de las muestras, Los mayores valores son para el Zn, Fe y Mn. La muestra que más masa de metal libera en el lixiviado es la MP-8, seguida de la ME-6 y la A1. La que menos masa libera es la M-1.

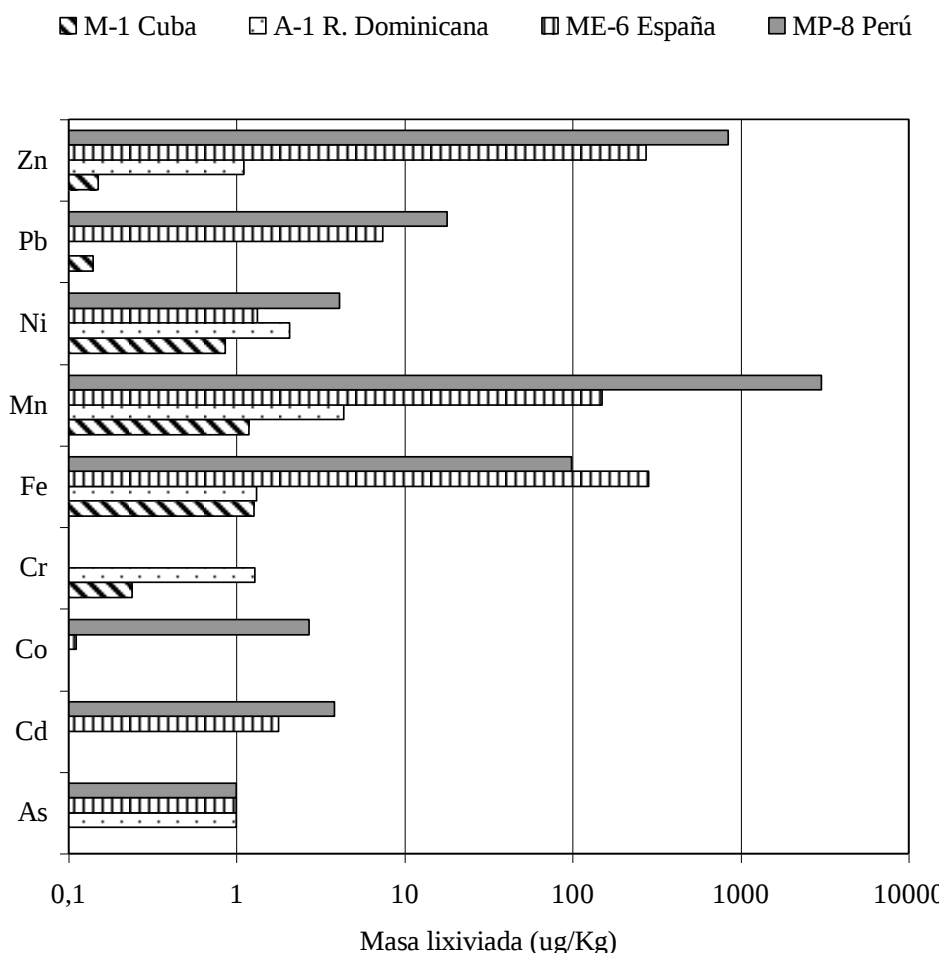


Figura 5.8. Masa lixiviada en cada uno de los nueve metales estudiados en las dos muestras de residuos y dos de suelos estudiados.

5.5. Secuencia de extracción múltiple

El procedimiento empleado en la secuencia de extracción múltiple es el que se muestra en la tabla 4.2. En las tablas 5.6 y 5.8 se muestran los resultados de la masa de metal asociado a cada una de las fracciones estudiadas en las secuencias de extracción.

5.5.1. Perfil de los suelos lateríticos de Cuba

Fracción soluble en agua (FSA).

La FSA también denominada solución del suelo, contienen las especies solubles en agua, fundamentalmente iones libres o acomplejados por la materia orgánica soluble y otros constituyentes, como por ejemplo la existencias de sulfato. La extracción de esta fracción comporta la liberación de la mayor parte de las sales solubles y solutos atrapados y presentes en las aguas intersticial, o en forma de films adheridos a las superficies del

sustrato. Dada su naturaleza y la fácil lixiviación de dicha fracción, el contenido es estimado como el más móvil y potencialmente disponible. La solución extractante empleada en este caso es agua bidestilada a pH=5.5, se emplea este pH porque es el establecido para realizar los test a los residuos y además es el pH de equilibrio del agua de lluvia. El conocimiento de la fracción de metales que es potencialmente transferible al medio acuoso por disolución al ponerse en contacto con el agua es de extraordinaria importancia. En el caso de Moa las condiciones climáticas, precipitaciones medias anuales de más de 2000 mm (Rodríguez, 2002), favorecen el proceso de disolución de los solutos al ponerse en contacto con las aguas meteóricas y su transporte e infiltración hasta las aguas subterráneas (figura 5.9). Las muestras que presentan una mayor capacidad de transmitir metales al medio poroso son las M3, M5, M6 y M9. La M1 corresponde a un dique de gabro existente en la zona limonitita y se caracteriza por tener el pH más ácido de todas las muestras del corte. Las M5 y M6 se corresponden con la zona limonitita mientras que la M9 representa la Zona saprolítica, en esta zona predominan los minerales de serpentina y el medio esta siempre saturado.

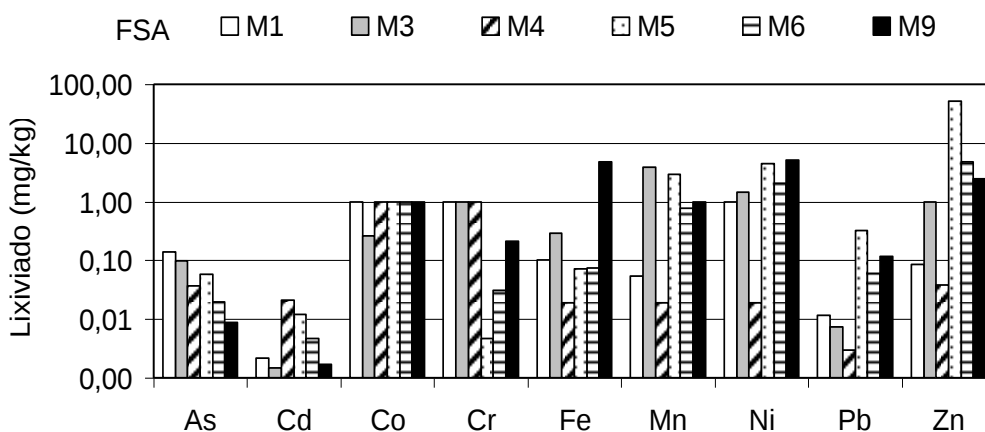


Figura 5.9. Masa de metal lixiviada en la fracción asociada a los elementos solubles en agua del perfil del yacimiento de níquel en los suelos laterítico de Cuba.

Los valores tan pequeños de metal medido en el lixiviado son coherentes con los valores de aguas subterráneas medidos en la zona (ver capítulo IV).

Fracción intercambiable (FINT)

Asociados a la FINT se encuentran los metales adsorbidos o retenidos en la superficie de las partículas de los sólidos por interacciones electrostáticas débiles (Zeta Potencial de las partículas sólidas). Estos metales son liberables por procesos de intercambio iónico y metales que puedan coprecipitar en presencia de carbonatos. Mediante cambios de las condiciones de acidez del medio, la composición iónica o la aparición de procesos de adsorción-desorción, se puede variar la movilidad de los metales asociados a esta fracción, la presencia de los cuales, acostumbra a ser minoritaria a excepción de muestras con un grado de contaminación considerable. La extracción de los metales asociados a esta fracción se ha llevado a cabo utilizando la disolución extractante de 1M MgCl₂, pH = 7.0. El empleo de este electrolito se debe a que el MgCl₂, no ataca a la materia orgánica, los silicatos o los sulfuros.

En el caso del perfil laterítico de Cuba estudiado en este trabajo se puede apreciar en la figura 5.10, que la fracción intercambiable se incrementa con la profundidad en las muestras M1, M3, M4, M5 y M6 para el Cr, Fe, Co y Ni, aunque en este ultimo es más irregular. En el Zn se aprecia un incremento en las muestras M5 y M6. Se puede apreciar que en la muestras M9 esta fracción es muy inferior y se encuentra por debajo del límite detección del equipo de medida.

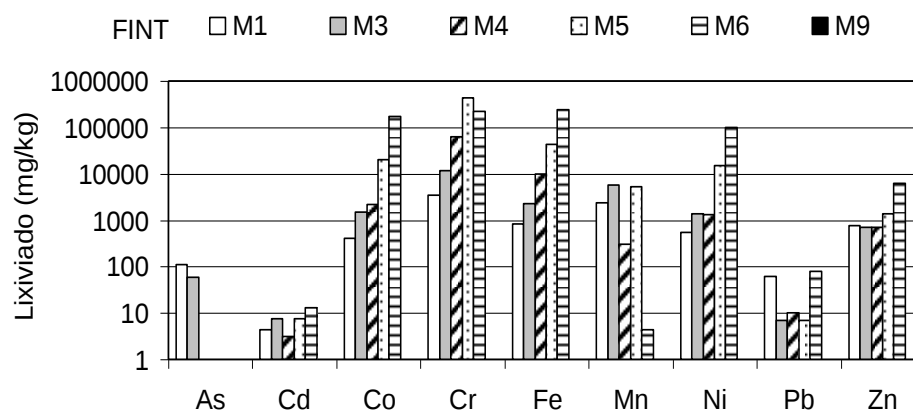


Figura 5.10. Masa de metal lixiviada en la fracción intercambiable del perfil del yacimiento de níquel en los suelos laterítico de Cuba.

Fracción adsorbida (FAD).

El objetivo de esta fase es determinar la proporción de metal que se encuentra adsorbido a la fase sólida. Los metales normalmente están adsorbidos de diferentes formas en la superficie de las partículas de la matriz del medio poroso, en las cavidades y poros de las partículas o formando complejos en su superficie (Sposito, 1984; Sparks, 1995). La solución extractante empleada en este paso es NaEDTA 1% en NH₄OAc 1M con pH 8.3. Se ha comprobado que la masa de hierro adsorbida es similar en casi todas las muestras, mientras que el Mn y Co están mayormente adsorbido en la muestra M3 correspondiente a un dique de gabro localizado en el interior de la zona limonitita del corte (ver capítulo III). En el caso del Ni la máxima adsorción se encuentra en la Muestra M9, correspondiente a la zona saprolítica del corte laterítico. El resto de elementos no representan valores significativos en esta fracción (ver figura 5.11). Teniendo en cuenta el pH y la composición mineralógica del corte, la causa principal de la existencia de esta FAD es la carga electrostática de las partículas, que en estas condiciones de pH superior a 5, están cargadas negativamente y pueden fijar en superficie los metales cargados positivamente (ver tabla 5.7).

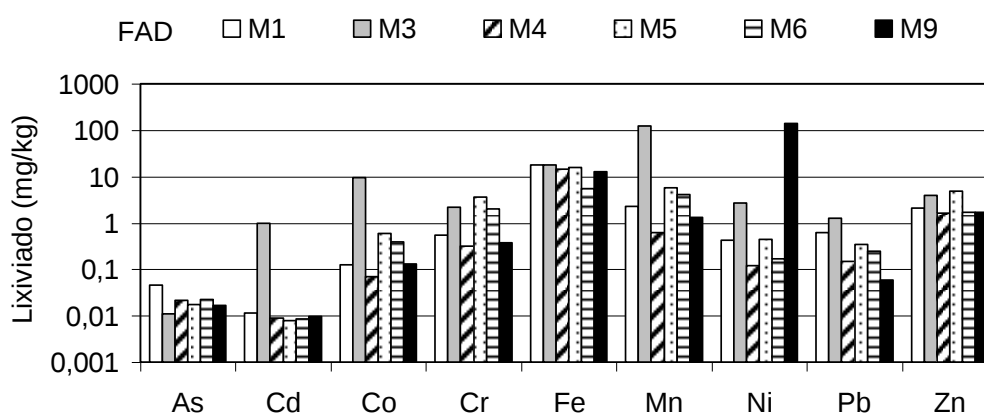


Figura 5.11. Masa de metal lixiviada en la fracción adsorbida a las partículas sólidas del perfil del yacimiento de níquel en los suelos laterítico de Cuba.

Fracción asociada al manganeso fácilmente reducible (FAMnR).

En este paso se emplea una solución de hidroquinona al 0.2% Hidroquinone en NH₄OAc 1M pH= 7, capaz de reducir el Mn. La fracción

fácilmente reducible normalmente es muy pequeña. En esta fase la masa total de metal liberada es predominantemente Mn, seguida del Ni, Cr y Fe. De los tres metales predomina la liberación del manganeso lo que indica que existe una masa importante de este metal. Las muestras con mayor concentración son la M3 y la M5. Para el Ni la concentración más alta se encuentra en la muestra M1, seguida de la M4 y en menor medida están el resto.

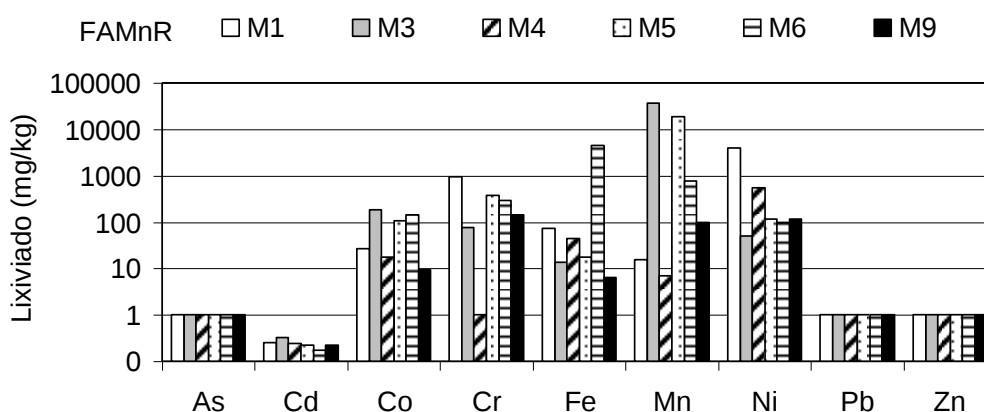


Figura 5.12. Masa de metal lixiviada en la fracción del manganeso fácilmente reducible del perfil del yacimiento de níquel en los suelos laterítico de Cuba.

Fracción asociada a los carbonatos (FAC).

Dicha fracción es sensible a los cambios de pH, liberando los metales asociados a través de procesos de disolución de los carbonatos a pH cercanos e inferiores a 5. Para ello se ha utilizado como extractante una solución tampón concentrada (a 1 Molar) a pH 5 de NaOAc/HAcO es utilizado como reactivo extractante, ya que aproximadamente un 99% de Ca^{2+} asociado a carbonato de calcio es extraído. La falta de selectividad atribuida a este reactivo puede ser objetada al considerar que el contenido de Fe y Mn en dichos extractos puede proceder de los carbonatos de dichos metales y no de los oxihidróxidos. Se puede apreciar que las mayores concentraciones de esta fracción se encuentran en las muestras M3, M5 y M6. Los metales con una mayor concentración en el lixiviado son el Mn y el Ni seguido del Co y el Fe. Se puede comprobar como la muestra que presenta más calcio que es la M3 (figura 3.7), el dique de gabro en el interior de la zona limonítica, es la que mayor masa de metal lixivia.

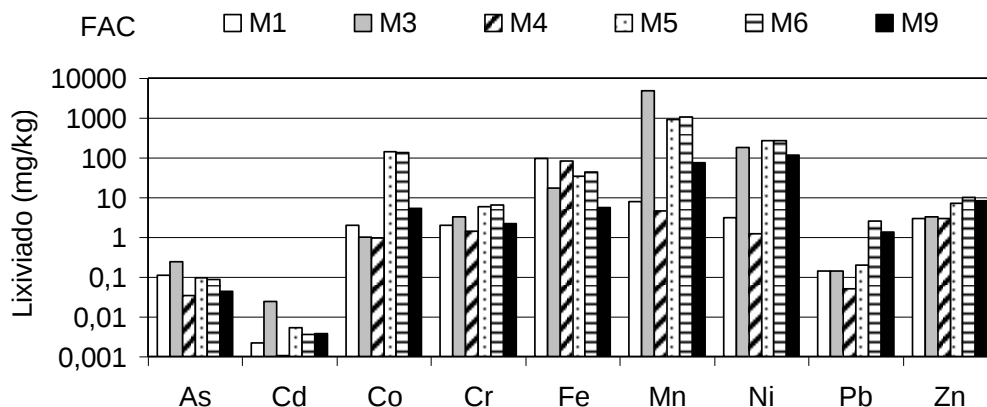


Figura 5.13. Masa de metal lixiviada en la fracción asociada a los carbonatos del perfil del yacimiento de níquel en los suelos laterítico de Cuba.

Fracción asociada a la materia orgánica (FAMO).

Los EPTS, se presenta asociados o incorporados a la materia orgánica, como recubrimiento de las partículas minerales, o como detritos de la biota o los organismos vivos, en estos últimos casos, como consecuencia de los procesos de bioacumulación. Como solución extractan se ha empleado el peroxido de hidrógeno al 30%, estabilizado en solución ácida de ácido nítrico para evitar la readsorción por parte de posibles óxidos de hierro liberados en el transcurso de la oxidación y que podría suceder a pH elevados. Las mayores fracciones de los metales Mn, Ni, Cr, Fe y Co asociada a esta fase se encuentran en las muestras M3, M4, M5, M6 y M9.

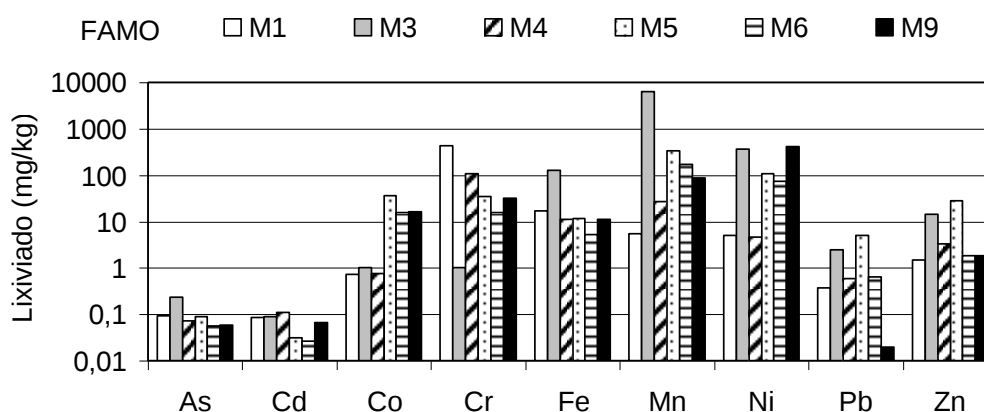


Figura 5.14. Masa de metal lixiviada asociada a la materia orgánica del perfil del yacimiento de níquel en los suelos laterítico de Cuba.

Tabal 5.6: Resultado de la secuencia de extracción Secuencial Múltiple. Perfil del Yacimiento Punta Gorda (suelos lateríticos) Cuba. Valores medios de n=3.

Muestra	Elemento	FAC 1	FINT 2	FAD 3	FAMnR 4	FAC 5	FAMO 6	FAOxFeAl 7	F. Residual
(mg/kg)									
M-1	As	0,14	111,52	0,05	0,00	0,11	0,09	0,00	1143,16
	Cd	0,00	4,41	0,01	0,25	0,00	0,09	0,00	19,23
	Co	0,00	405,05	0,12	26,44	1,95	0,71	0,00	75,46
	Cr	0,00	3507,58	0,54	948,23	1,95	422,19	31,55	8933,17
	Fe	0,10	837,12	18,02	72,74	96,55	17,09	23312,25	275874,32
	Mn	0,05	2415,01	2,29	15,76	7,78	5,34	832,40	538,93
	Ni	0,00	544,86	0,42	3869,53	3,13	5,03	9,94	4090,49
	Pb	0,01	61,66	0,62	0,00	0,14	0,37	0,00	6,22
	Zn	0,08	759,36	2,11	0,00	2,96	1,46	0,00	60,90
M-3	As	0,10	57,57	0,01	0,00	0,24	0,23	0,00	959,70
	Cd	0,00	7,58	0,00	0,33	0,02	0,09	0,00	19,21
	Co	0,26	1489,51	9,63	185,02	0,00	0,00	0,00	0,00
	Cr	0,00	11459,72	2,16	76,37	3,30	0,00	21,84	7069,45
	Fe	0,29	2301,57	17,92	13,69	17,15	126,56	30007,12	265313,71
	Mn	3,89	5801,43	123,28	36648,70	4875,46	6373,12	86868,51	0,00
	Ni	1,43	1354,23	2,74	50,33	181,87	360,97	12924,84	13828,01
	Pb	0,01	6,97	1,24	0,00	0,14	2,41	8,50	49,41
	Zn	0,00	705,71	3,93	0,00	3,23	14,12	7,06	161,27
M-4	As	0,04	0,00	0,02	0,00	0,03	0,07	0,00	870,03
	Cd	0,02	3,16	0,01	0,25	0,00	0,11	0,00	24,73
	Co	0,00	2169,17	0,07	17,65	0,95	0,77	2,02	108,94
	Cr	0,00	62843,73	0,32	0,00	1,39	105,78	38,95	7025,01
	Fe	0,02	9774,08	14,50	43,43	82,38	10,93	9285344,59	372209,33
	Mn	0,02	306,61	0,62	7,07	4,63	27,19	1239,43	829,64
	Ni	0,02	1326,66	0,12	557,18	1,19	4,55	12,15	5677,96
	Pb	0,00	10,16	0,15	0,00	0,05	0,58	0,00	1,46
	Zn	0,04	687,82	1,64	0,00	2,89	3,33	0,00	93,42
M-5	As	0,06	0,00	0,02	0,00	0,09	0,09	0,00	647,76
	Cd	0,01	7,36	0,01	0,23	0,01	0,03	0,00	289,66
	Co	0,00	20344,12	0,60	105,71	143,68	36,22	15,75	36,92
	Cr	0,00	430768,74	3,60	370,20	5,93	35,13	31,72	6287,21
	Fe	0,07	42860,50	15,47	17,66	34,06	11,40	273929,72	494028,70
	Mn	2,89	5169,29	5,62	18642,41	917,51	331,95	6068,77	1034,95
	Ni	4,47	15132,13	0,44	117,10	270,01	109,27	43,62	802,57
	Pb	0,33	6,80	0,34	0,00	0,20	5,01	0,00	0,82
	Zn	51,80	1342,45	4,85	0,00	7,11	27,94	0,00	30,06
M-6	As	0,02	0,00	0,02	0,00	0,09	0,06	0,00	661,34
	Cd	0,00	12,74	0,01	0,18	0,00	0,03	0,00	18,86
	Co	0,00	173069,76	0,39	143,74	131,89	15,61	36,89	51,09
	Cr	0,03	218719,39	2,03	286,16	6,50	15,57	37,40	5297,89
	Fe	0,07	235222,73	5,50	4483,75	43,66	5,23	12900,94	339619,26
	Mn	0,78	4,29	4,04	762,29	1061,32	172,25	2406,13	1315,79
	Ni	2,04	98646,13	0,17	98,05	262,04	72,49	152,40	7077,01
	Pb	0,06	78,33	0,25	0,00	2,57	0,64	0,00	0,00
	Zn	4,82	6206,94	1,72	0,00	9,79	1,79	0,00	86,45
M-9	As	0,01	0,00	0,02	0,00	0,04	0,06	0,00	19,86
	Cd	0,00	0,00	0,01	0,22	0,00	0,07	0,00	0,18
	Co	0,00	0,00	0,13	9,43	5,20	16,18	15,38	76,81
	Cr	0,21	0,00	0,38	145,58	2,14	32,18	30,73	1122,27
	Fe	4,81	0,00	12,82	6,32	5,69	10,90	20870,76	78973,34
	Mn	0,00	0,00	1,31	96,37	74,48	85,78	1220,87	355,25
	Ni	5,07	0,00	139,93	115,81	118,24	416,87	8703,49	11262,87
	Pb	0,12	0,00	0,06	0,00	1,37	0,02	0,00	24,82
	Zn	2,46	0,00	1,71	0,00	8,17	1,85	5,66	56,43

Fracción asociada a los óxidos de hierro y aluminio (FAOxFeAL).

Los óxidos de Fe y Al actúan como secuestradores de metales traza a través de diferentes mecanismos, como por ejemplo, la coprecipitación, adsorción, intercambio iónico o penetración en la red cristalina. Los iones metálicos asociados a dichos óxidos pueden presentarse en forma intercambiable o débilmente adsorbidos, moderadamente fijados en óxidos amorfos o fuertemente enlazados en minerales como la goethita. Los oxihidróxidos de Fe y Mn son termodinámicamente inestables, por lo que controlando el pE y el pH de los reactivos extractantes, puede producirse la disolución de alguna o todas las fase metal-óxido. La solución extractante empleada es $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.175M – $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.10M (1/1) pH 3.25.

En esta fase es necesario señalar el comportamiento de la muestra M3 que esta representada por un dique de gabro existente en el perfil del corte laterítico, se aprecia concentración importante de Mn, Ni, Fe, posteriormente le sigue el cromo pero con una concentración inferior en tres ordenes de magnitud. Se ve claramente la existencia de una pequeña concentración de Pb y Zn. De manera general las concentraciones más importantes detectadas en esta fase son el Fe, Ni, Mn. El Ni muestra un incremento con la profundidad de la M1 a la M3 y desciende en la M4. Seguidamente comienza a crecer su concentración con la profundidad en las muestras M5, M6 y M9, lo cual es coherente con lo observado en el perfil que se analiza en el Capítulo III. El Fe se observa un incremento de la muestra M1, M3, M4 hasta la M5 con la profundidad y luego baja en un orden de magnitud en la M6 y M9, esto también es coherente con el comportamiento de un perfil de los yacimientos lateríticos.

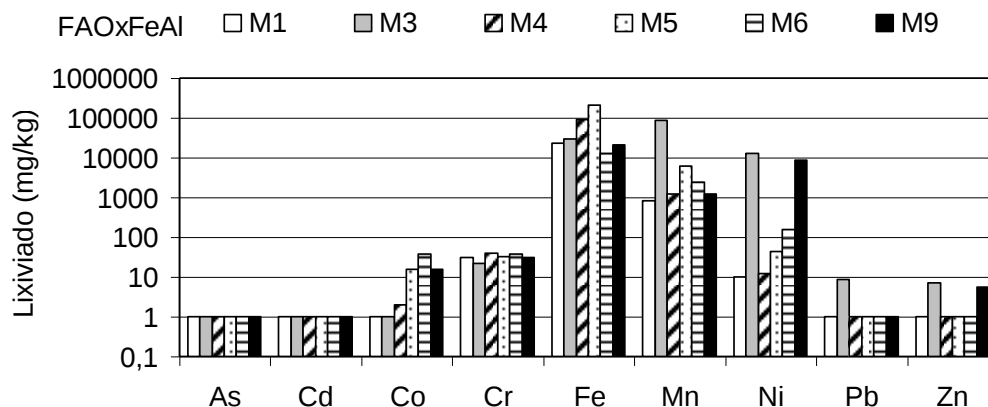


Figura 5.15. Masa de metal lixiviada en la fracción asociada a los óxidos de Fe y Al residual del perfil del yacimiento de níquel en los suelos laterítico de Cuba.

Fracción residual (FR)

La FR se encuentra conformada por los metales que están asociados a los aluminosilicatos, materia orgánica refractaria, arcillas, minerales primarios y secundarios que contienen los metales pesados y elementos trazas en el interior de la red cristalina. Estos elementos traza se caracterizan por ser poco disponibles o bien de carácter inerte, dado que su movilización únicamente es posible bajo condiciones extremas. Para la estimación del contenido de dicha fracción se ha empleado ácidos fuertes. Se realizó la digestión de la fase residual con el ataque sucesivo de ácidos HNO_3 y HClO_4 . Como se puede apreciar la fracción residual esta controlada por el Fe seguida del Cr el Ni en proporciones inferiores a un orden de magnitud en comparación con la concentración del Fe. En el caso del Mn la concentración es dos órdenes de magnitud inferior a la del Fe. Hemos de señalar que se aprecia una concentración de As en torno a un gramo por kilogramo en esta fracción. El resto de metales presenta concentraciones muy bajas.

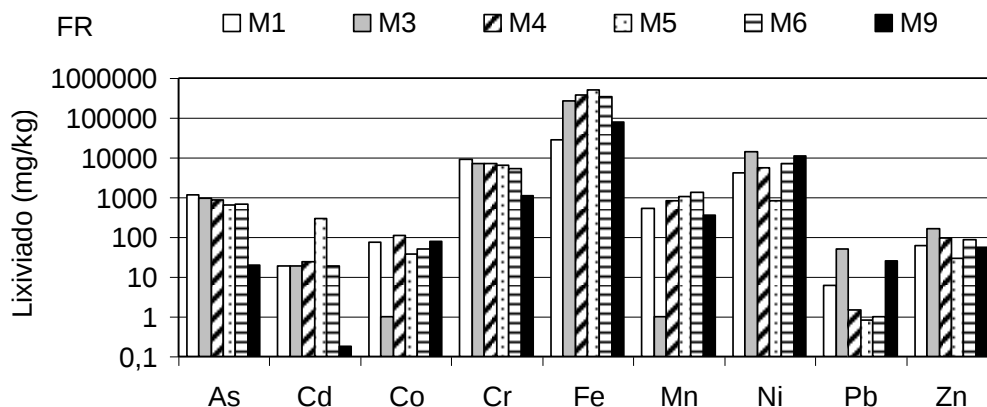


Figura 5.16. Masa de metal lixiviado en la fracción residual del perfil del yacimiento de níquel en los suelos laterítico de Cuba.

5.5.2. Perfil de los suelos lateríticos de República Dominicana.

Como en el apartado anterior se explicaba en cada fase el reactivo extractante empleado y el porque de las condiciones que controlan la lixiviación de cada uno de las fases, en este caso solo nos referiremos a las cuestiones que consideramos es necesario destacar.

Fracción soluble en agua (FSA)

La fracción soluble en agua es pequeña. Se aprecia en orden decreciente que predomina el Fe seguido del Ni, el Zn el Mn y Cr. Estos valores bajos son coherentes con las concentraciones de metales medidas en las aguas subterráneas de la zona (tabla 3.5).

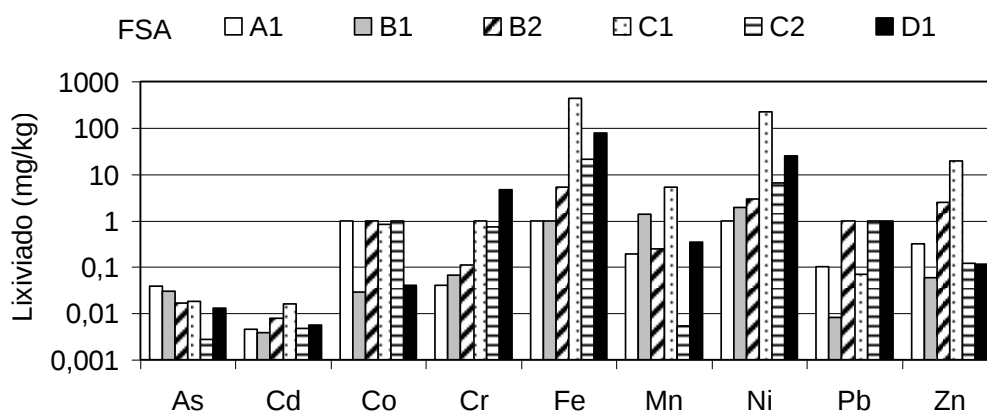


Figura 5.17. Masa de metal lixiviado en la fracción asociada a los elementos solubles en agua del perfil del yacimiento de níquel de Republica Dominicana.

Fracción intercambiable (FINT)

La fracción de metal intercambiable en este perfil es muy pequeña, siendo el Ni el elemento que muestra una mayor movilidad, la cual se incrementa con la profundidad. Los mayores valores de lixiviado se encuentran en las muestras B2, C1 y C2, que coinciden con la zona limonítica y la zona saprolítica del perfil del yacimiento. Se puede apreciar que la movilidad del As, Cd, Co, Fe, Pb y Zn se encuentra por debajo del límite de detección del ICP-Óptico.

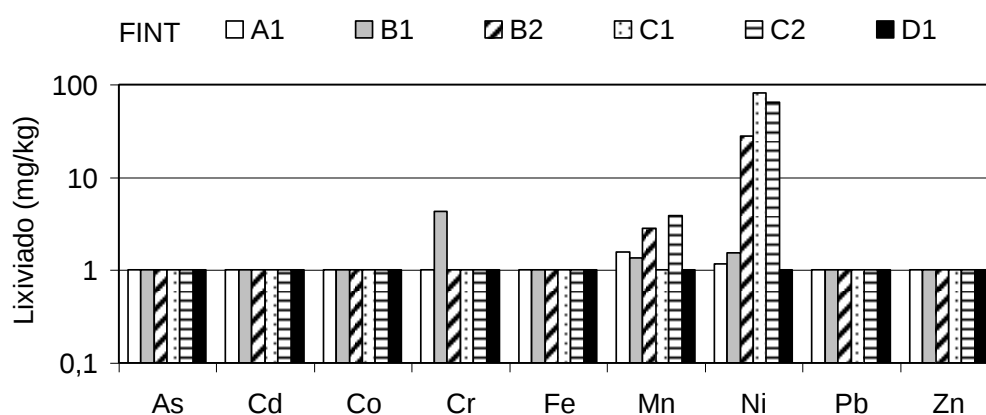


Figura 5.18. Masa de metal lixiviada en la fracción intercambiable de los elementos estudiados en el perfil del yacimiento de níquel de República Dominicana.

La existencia de una fracción intercambiable tan baja es coherente con la composición mineralógica del corte donde el contenido de arcilla es prácticamente nulo. Se conoce por los estudios que los minerales de hierro y los diferentes óxidos e hidróxidos de los perfiles lateríticos sobre peridotitos normalmente tienen una baja capacidad de intercambio, en torno de 8 a 10 meq/100 gramos de suelo (Rodríguez, 2002)

Fracción adsorbida (FAD)

La fracción de metal adsorbida en este perfil es pequeña. De forma general se puede decir que predomina el Fe, el Ni, Mn y Cr. Aunque el elemento que muestra una mayor concentración es el Ni en la muestra D1, esta muestra corresponde a la zona de transición entre la zona saprolítica y la serpentina dura.

Tabla 5.7: Valores de pH para los que la carga de las partículas sólidas de diferentes minerales es igual a cero (potencial zeta y en la literatura anglosajona points of zero charge). Superficie específica (Rodríguez 2002).

Mineral	Fórmula química	⁽⁰⁾ pH en una solución de KNO ₃	pH ⁽¹⁾	pH ⁽²⁾	pH ⁽³⁾	Superficie específica Se (m ² /g)
Hematita	$\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$	8.5		8.5	6.7	85 ⁽⁵⁾ ; 22 ⁽⁰⁾
Goethita	$\alpha - \text{FeOOH}$		3.2	7.3		75 ⁽⁵⁾ ; 28-91 ⁽⁰⁾
Maghemita		6.8	6.7			
Magnetita		6.2 ⁽⁵⁾				85 ⁽⁵⁾
Aluminio amorfo	$\text{Al}(\text{OH})_3$		8.3	5.0		
	AlOOH	9.2				
Hierro amorfo	$\text{Fe}(\text{OH})_3$		8.5	8.5	8.5	
Ferrihidrita	$\text{Fe}_5\text{OH}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	8.1	8.1			600 ⁽⁴⁾
Gibbsita	$\alpha - \text{Al}(\text{OH})_3$	7.1	4.8		5	18-47 ⁽⁰⁾
Corindón	$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$	9.06			9.1	67.3 ⁽⁰⁾
Lepidocrosita	FeO OH		5.4-7.3			
Cuarzo	SiO_2	2		2.9	2.0	
Magnesita calcinada	$\delta - \text{MgO}$	4.6			12.4	
Minerales de Mn	$\beta - \text{MnO}_2$	7.3				
?	$\delta - \text{MnO}_2$	1.5				
?	$\gamma - \text{MnO}_2$	5.6	6. ⁽⁵⁾		2.8	85 ⁽⁵⁾
Anatasa	TiO_2	5.5-5.8				43 ⁽⁰⁾

⁽⁰⁾ Anderson y Rubin, (1999) ⁽¹⁾ Tan, (1994), pag 163; ⁽²⁾ Appelo and Postma, (1993), pag. 154; ⁽³⁾ Spark, (1995), pag. 134; ⁽⁴⁾ Stollenwerk, (1994), ⁽⁵⁾ Mackenzie, (1980). Estos valores corresponden a diferentes fuentes bibliográficas y diferentes métodos de medida por lo que no son necesariamente comparables. Sin embargo, se puede apreciar que en muchos casos los resultados son similares.

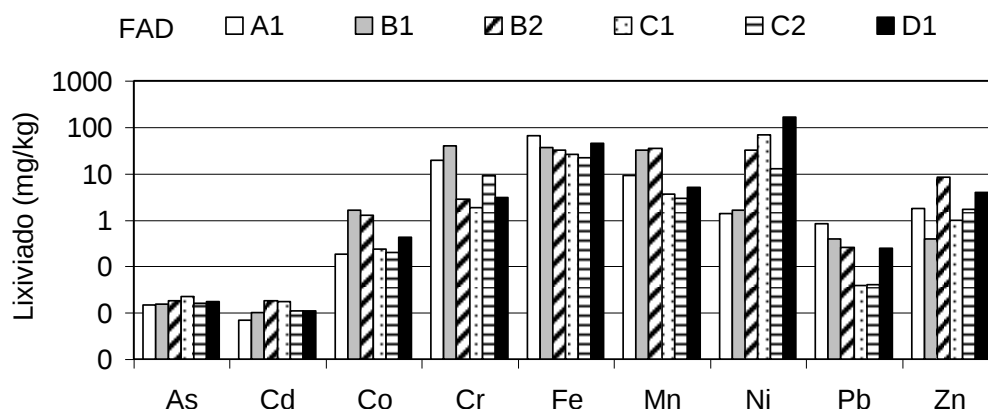


Figura 5.19. Masa de metal lixiviada en la fracción adsorbida de los elementos estudiados en el perfil del yacimiento de níquel de Republica Dominicana.

Considerando las características del material su composición mineralógica y el pH del agua subterránea se puede afirmar que la principal causa de la adsorción es debido a las fuerzas electrostáticas de las partículas sólidas. A los valores de pH del medio y el de las aguas subterráneas las

fases minerales presentes están cargadas negativamente, por lo que pueden fijar a la superficie los diferentes metales que tienen carga positiva.

Fracción asociada al manganeso fácilmente reducible (FAMnR).

En esta fracción se aprecia que el Mn es el elemento que mayor masa lixivia, seguido del Ni, Co, Fe y Cr. Las muestra que presenta una mayor lixiviación de metales es la B2, y B1, que se corresponde con la zona limonítica del perfil. En menor medida las muestras C1, C2 que se corresponden con la zona saprolítica del perfil. Estos son resultados muy coherentes con los contenidos de manganesos existentes en los dos perfiles estudiados.

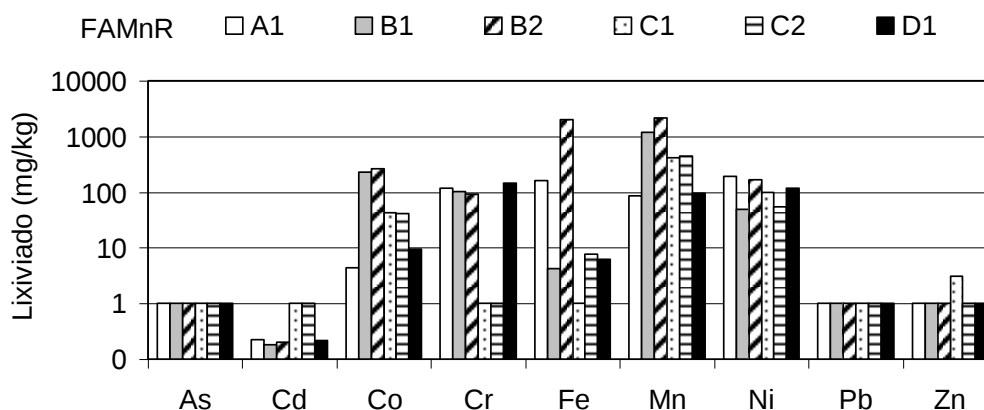


Figura 5.20. Masa de metal lixiviada en la fracción asociada al manganeso fácilmente reducible de los elementos estudiados en el perfil del yacimiento de níquel de Republica Dominicana.

Fracción asociada a los carbonatos (FAC).

Se observa que el Mn es el metal que presenta la mayor masa lixiviada en esta fase, seguido del Ni, Co, Fe y Zn. Los mayores lixiviados corresponden a las muestras C1 y C2 correspondientes a la zona limonítica.

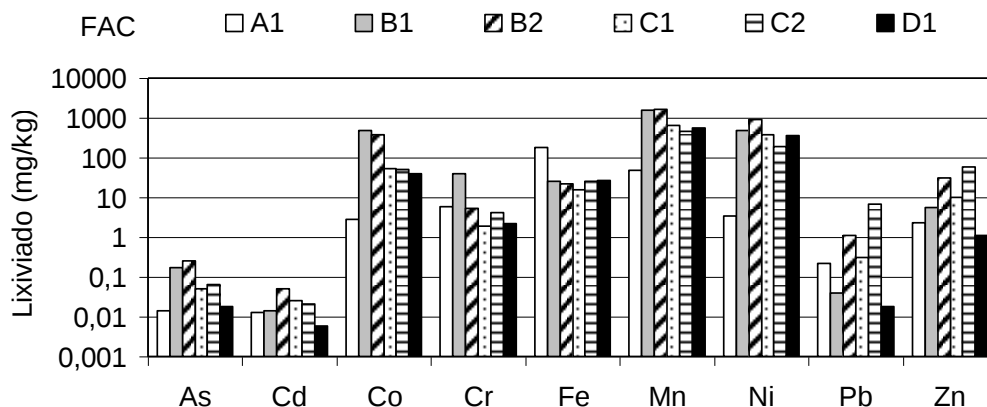


Figura 5.21. Masa de metal lixiviado en la fracción asociada a los carbonatos de los elementos estudiados en el perfil del yacimiento de níquel de Republica Dominicana.

Fracción asociada a la materia orgánica (FAMO).

La masa de metal lixiviado es mayoritariamente el Ni y Mn, seguidos del Co, Fe, Cr y Zn en orden decreciente de masa lixiviada. Los mayores valores de masa lixiviada de metal se corresponden con la zona limonítica (B1, B2), seguido de las muestra de la zona saprolítica (C1, C2) y la serpentina alterada (D1).

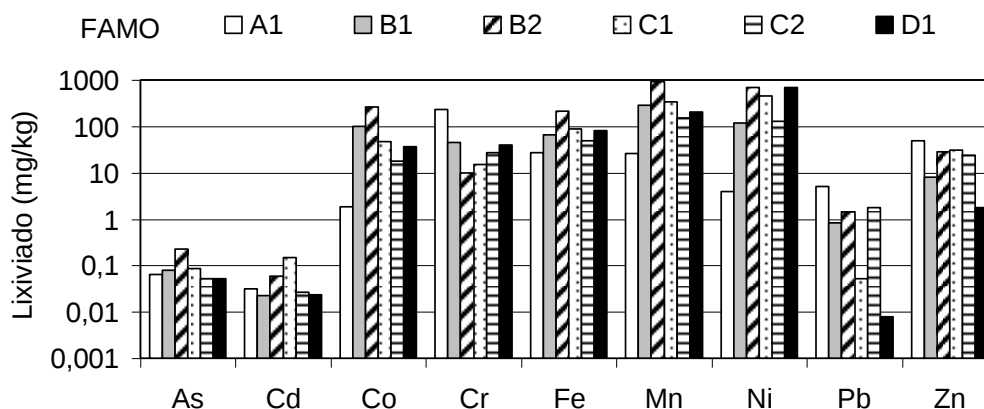


Figura 5.22. Masa de metal lixiviado en la fracción asociada a la materia orgánica de los elementos estudiados en el perfil del yacimiento de níquel de Republica Dominicana.

Fracción asociada a los óxidos de hierro y aluminio (FAOxFeAL).

La masa de metal más importante que se libera en esta fase corresponde al Fe en las 6 muestras del perfil estudiado. Le siguen el Ni con valores que en algunos casos son inferiores en un orden de magnitud con relación a la concentración de Fe. El Mn presenta valores muy inferiores al Fe pero muy

similares al Ni en las muestras B1, B2 y C2. El Co presenta valores similares al Ni en las muestras B1 y B2, mientras que en el resto de las muestras son inferiores al Ni.

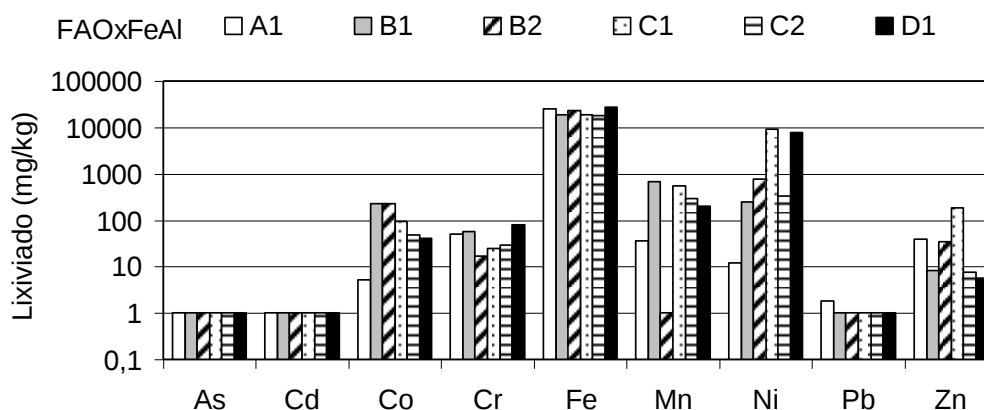


Figura 5.23. Masa de metal lixiviada en la fracción asociada a los óxidos de hierro y aluminio de los elementos estudiados en el perfil del yacimiento de níquel de Republica Dominicana.

Fracción residual (FR)

En la fracción residual la masa de metal lixiviado es predominantemente Fe, en las seis muestras analizadas. En menor medida con diferencias de más de dos órdenes de magnitud se encuentra el Cr y Mn. El resto de elementos presenta valores muy pequeñas.

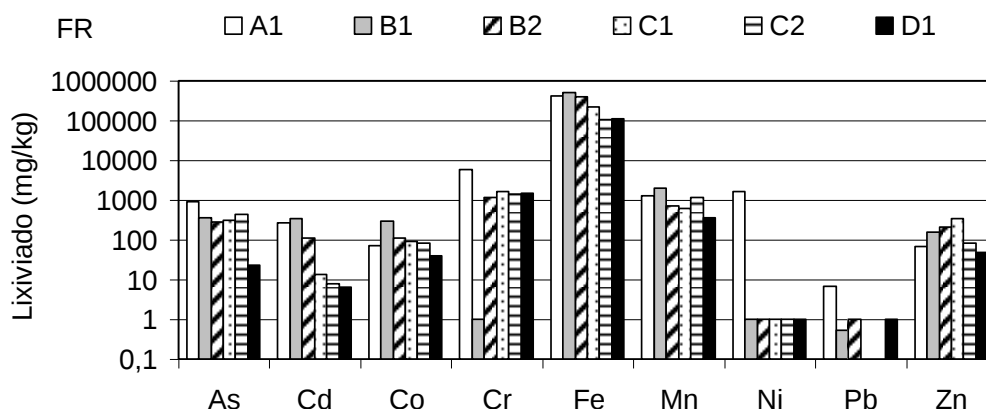


Figura 5.24. Masa de metal lixiviada en la fracción residual de los elementos estudiados en el perfil del yacimiento de níquel de Republica Dominicana.

Tabla 5.8: Resultado de la secuencia de extracción Secuencial Múltiple. Perfil del Yacimiento Loma Peguera (suelos lateríticos) República Dominicana. Valores medios de n=3.

Muestra	Elemento	Fracción 1	Fracción 2	Fracción 3	Fracción 4	Fracción 5	Fracción 6	Fracción 7	Residual
Valor medio de n=3 (mg/kg)									
A-1	As	0,04	0,00	0,01	0,00	0,01	0,06	0,00	890,01
	Cd	0,00	0,00	0,01	0,22	0,01	0,03	0,00	267,02
	Co	0,00	0,00	0,18	4,35	2,73	1,82	5,21	69,79
	Cr	0,04	0,00	19,00	117,03	5,70	232,74	50,98	5803,43
	Fe	0,00	0,00	65,15	160,83	181,54	26,75	24534,15	407608,62
	Mn	0,19	1,56	8,88	86,04	48,56	25,61	35,18	1296,16
	Ni	0,98	1,17	1,39	189,42	3,48	3,85	12,14	1611,72
	Pb	0,10	0,00	0,82	0,00	0,22	5,02	1,83	6,60
	Zn	0,32	0,00	1,75	0,00	2,32	48,15	39,09	67,69
B-1	As	0,03	0,00	0,02	0,00	0,17	0,08	0,00	359,88
	Cd	0,00	0,00	0,01	0,18	0,01	0,02	0,00	333,75
	Co	0,03	0,00	1,63	226,81	477,25	99,59	231,48	289,81
	Cr	0,07	4,27	39,18	101,01	39,75	44,38	57,76	0,00
	Fe	0,00	0,00	35,97	4,29	25,87	66,60	18330,97	501367,47
	Mn	1,37	1,35	32,03	1162,80	1552,36	280,63	674,49	2021,27
	Ni	1,94	1,54	1,59	49,59	472,36	116,94	245,88	0,00
	Pb	0,01	0,00	0,39	0,00	0,04	0,84	0,00	0,53
	Zn	0,06	0,00	0,39	0,00	5,67	8,12	8,35	157,72
B-2	As	0,02	0,00	0,02	0,00	0,26	0,23	0,00	277,91
	Cd	0,01	0,00	0,02	0,20	0,05	0,06	0,00	109,65
	Co	0,00	0,00	1,26	258,43	382,85	261,03	223,19	109,82
	Cr	0,11	0,00	2,76	92,10	5,18	9,79	16,83	1147,71
	Fe	5,30	0,00	32,62	1965,15	21,98	211,90	22926,35	388690,73
	Mn	0,24	2,82	34,87	2167,49	1662,89	938,90	0,00	703,57
	Ni	2,86	27,60	31,98	165,47	886,32	681,02	760,09	0,00
	Pb	0,00	0,00	0,25	0,00	1,12	1,41	0,00	0,00
	Zn	2,51	0,00	8,41	0,00	30,29	28,49	34,37	212,95
C-1	As	0,02	0,00	0,02	0,00	0,05	0,08	0,00	312,95
	Cd	0,02	0,00	0,02	0,00	0,03	0,15	0,00	13,29
	Co	0,83	0,00	0,24	43,23	54,10	47,60	95,88	89,13
	Cr	0,00	0,00	1,81	0,00	1,91	15,09	24,99	1646,41
	Fe	427,69	0,00	26,31	0,00	15,44	87,87	18977,61	219090,26
	Mn	5,17	0,00	3,64	416,31	629,86	341,44	554,73	599,00
	Ni	218,49	81,54	69,00	97,11	376,44	454,75	9008,14	0,00
	Pb	0,07	0,00	0,04	0,00	0,30	0,05	0,00	0,09
	Zn	19,54	0,00	0,00	3,04	10,12	30,63	183,24	336,20
C-2	As	0,00	0,00	0,02	0,00	0,06	0,05	0,00	433,54
	Cd	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,03	0,00	7,67
	Co	0,00	0,00	0,20	41,42	51,14	17,46	48,84	82,15
	Cr	0,71	0,00	8,92	0,00	4,08	27,31	28,48	1376,18
	Fe	20,93	0,00	22,36	7,73	24,77	48,87	17611,48	104597,99
	Mn	0,01	3,89	2,87	444,54	466,08	152,31	292,76	1150,95
	Ni	6,47	63,71	12,65	53,80	184,79	128,68	330,52	0,00
	Pb	0,00	0,00	0,04	0,00	6,85	1,73	0,00	0,01
	Zn	0,12	0,00	1,69	0,00	57,67	23,48	7,50	81,95

Muestra	Elemento	Fracción 1	Fracción 2	Fracción 3	Fracción 4	Fracción 5	Fracción 6	Fracción 7	Residual
Valor medio de n=3 (mg/kg)									
D-1	As	0,01	0,00	0,02	0,00	0,02	0,05	0,00	22,49
	Cd	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,02	0,00	6,59
	Co	0,04	0,00	0,42	280,17	38,52	36,79	40,83	40,37
	Cr	4,66	0,00	3,00	0,00	2,19	38,91	78,85	1469,50
	Fe	76,43	0,00	45,61	6,73	26,53	80,53	26932,68	112492,10
	Mn	0,34	0,00	5,12	271,42	556,08	200,38	195,96	358,88
	Ni	25,25	101,24	167,07	138,66	359,72	683,97	7581,49	0,00
	Pb	0,00	0,00	0,24	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00
	Zn	0,11	0,00	3,87	14,94	1,11	1,74	5,68	47,48

CAPITULO VI

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES



6.1. Conclusiones

De acuerdo a los resultados del trabajo experimental realizado en el que se han evaluado las propiedades físico-químicas de las muestras de suelo y de residuo con el uso de los diferentes procedimientos de extracción secuencial, se ha llegado a las siguientes conclusiones.

1. De las 14 muestras estudiadas (2 residuos de flotación, 2 estériles y 10 de suelo) 8 de ellas, se clasifican como medianamente ácidas, 3 ligeramente ácidos, 2 neutros y solamente 1 como fuertemente ácida, esta muestra corresponde con un dique de gabro incluido en el perfil del yacimiento laterítico de Ni Punta Gorda En Cuba (ver tabla 5.1).
2. De acuerdo a la granulometría los diferentes materiales estudiados se clasifican como limos. Hay que señalar que siempre se han realizado los ensayos con las fracciones menores de 2 mm.
3. Los residuos de flotación de España (ME-6) y Perú (MP-8) se clasifican como muy peligrosos (clase C-III, tabla 5.2) de acuerdo con los resultados de las tres metodologías empleadas TCLP, BCR y DIN en su caracterización. Esto implica que representan un gran riesgo para el medio ambiente y sus ecosistemas, por lo que deben de ser almacenados en depósitos de residuos con barreras de ingeniería de 5 m de espesor en la base y permeabilidad hidráulica saturada inferior a 10^{-9} m/s. Es de señalar que ninguno de estos depósitos presenta impermeabilización en la base, ni medidas de restauración o encapsulamiento. No existe control del escurrimiento ni de la erosión. Su estabilidad geotécnica tampoco es buena.
4. De acuerdo al procedimiento BCR la muestra A-1 de República Dominicana debido a la movilidad del Ni, sería considerado como un residuo ó estéril de elevado riesgo ambiental, pues su factor de concentración es superior a 12. En este caso hay que señalar que ese material no sufre ningún proceso metalúrgico, se convierte en estéril debido a que no cumple el contenido mínimo industrial de Ni.

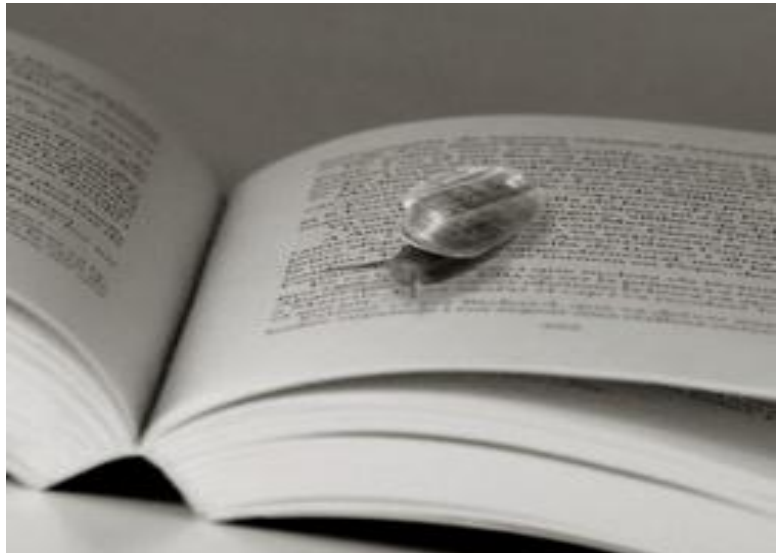
5. Los estériles de los dos yacimientos lateríticos de Cuba (M-1) y el de República Dominicana (A-1) se clasifican como residuos inertes de acuerdo a la Norma DIN y TCLP (Clase I, tabla 5.2). Las condiciones de almacenamiento en este tipo de residuo son menos restrictivas y solo exigen la utilización de una barrera impermeable de un metro y permeabilidad hidráulica saturada inferior a 10^{-7} m/s. El ser catalogados como inertes permite realizar una valoración para su posible reutilización. Entre ellas puede ser el posible uso de estos como barrera de ingeniería debido a su baja permeabilidad hidráulica, normalmente inferior a 10^{-7} m/s.
6. Los nueve metales (As, Co, Pb, Zn, Ni, Cr, Mn, Fe se encuentran en diferentes formas geoquímicas: en este caso nos referiremos a aquellos aspectos generales, pues cada muestra estudiada tiene un comportamiento específico que se puede ver en el capítulo V.
 - ▶ La fracción soluble en agua de acuerdo a la DIN y la SEM, se puede comprobar que están mayoritariamente el Ni, Pb, Zn y Mn seguidos del Fe, Co y Cr. Estos resultados son coherentes con los valores de metales medidos en el agua subterránea de cada uno de los lugares de muestreo.
 - ▶ En la fracción intercambiable es muy pequeña y predominan el Zn seguido del Ni, Mn, Fe, Co y Cr. La existencia de una fracción intercambiable tan baja es coherente con la composición mineralógica del corte donde el contenido de arcilla es prácticamente nulo (ver capítulo III).
 - ▶ La fracción adsorbida predomina el Ni y Mn, seguido del Fe, Zn, Cr y Co. La existencia de esta fracción es debida mayoritariamente a la existencia de una gran superficie específica en las partículas minerales del corte donde predomina la goetita que tiene una superficie entre 32 y 80 m²/g, material amorfo y la existencia de un pH superior a 6, lo que hace que las partículas sólidas de la mayoría de estos minerales se encuentren cargada negativamente y fijen en su superficie los elementos metálicos cargados positivamente.

- ▶ En la fracción asociada al manganeso fácilmente reducible predominan el Mn, Ni, Fe, Cr y Co. La existencia de este comportamiento es coherente con una concentración importante del Mn en el corte laterítico y el hecho de que el mismo ha sido cuantificado en casi todas las muestras.
- ▶ En la fracción asociada a los carbonatos es pequeña y en el predominan el Ni, Mn, Co, Fe y Zn. Estos resultados son coherentes con el hecho de que el contenido de este elemento en el corte es pequeño. Generalmente inferior al 1% en peso.
- ▶ En cuanto a los metales asociados a la materia orgánica hay que señalar que su contenido es pequeño y que hay un predominio del Mn y el Ni seguido del Cr, Fe y Co. Esta concentración es mayor en las capas superiores donde existe un mayor contenido de la materia orgánica, pues en estos suelos se desarrolla diferentes especies de confieras.
- ▶ La fracción asociada a los óxidos de Fe y Al esta controlada por el lixiviado de Fe, Mn y Ni.
- ▶ En la fracción residual se encuentra predominantemente Fe, seguido del Ni, Cr y Mn con concentraciones inferiores a un orden de magnitud con respecto al Fe. Esto es coherente si consideramos que el hierro representa entre el 25 y el 45% en peso de toda la masa del perfil laterítico tanto en Cuba como en República Dominicana, el Cr puede llegar al 3% y el níquel entre el 0,3 y el 4%.

6.2. Recomendaciones y trabajos inmediatos

1. Es necesaria la realización de los análisis de química mineral de las muestras del perfil de República Dominicana con determinaciones cuantitativas, para poder modelar el comportamiento geoquímico de los minerales. Esto se debe hacer considerando las diferentes fracciones granulométricas del medio, para ver si es posible determinar aquellas fracciones que presentan muy bajas concentraciones.
2. Es importante realizar la modelación hidroquímica de cada uno de los procesos estudiados, lo cual permitirá definir los procesos físico-químicos que controlan cada una de las etapas estudiadas en relación con las condiciones del entorno de la zona donde se almacenan cada uno de estos residuos.
3. Es vital la aplicación de análisis estadístico de los resultados experimentales y de campo. Para ello se prevé aplicar el análisis experimental de los resultados conjuntamente con las condiciones de campo y la información adicional de otros parámetros como las condiciones del entorno que caracterizan al medio.
4. Considerando los resultados de lixiviación de las muestras de residuos es necesario valorar la posibilidad de aplicación de unas medidas correctoras que reduzcan su capacidad de lixiviación, estas pueden ser la adición de cemento o productos químicos que provoquen la neutralización del material.
5. En el caso de los yacimientos de Ni de la República Dominicana es necesario señalar que hay que trabajar en identificar con mayor precisión las fases portadoras de Ni.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS



REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Álvarez E., Fernández M.L., Vaamonde C., Fernández-Sanjurjo M.J. (2003). Heavy metals in the dump of an abandoned mine in Galicia (NW Spain) and in the spontaneously occurring vegetation. *Sci.Total Environ*, p. 313,185-197.
- Arunachalam J., Emons H., Krasnodebska B., Mohl C. (1996). *Sci. Total Environ*, p.181, 147.
- Barona A., Aranguiz I, Elías A. (1999). Assessment of metal extraction, distribution and contamination in surface soils. *Chemosphere* p. 39, 1911-1922.
- Barona, A., Romero, F., Ruiz, E., Gómez, G. (1996). *Toxicol. Environ. Chem.* p. 36, 39.
- Berti, W.R., Cumnningham, S.D. (1997). *Environ. Sci. Technol*, p 31, 1359.
- Bombach, G., Pierra, A., Klemm, W. (1994). *Fresenius J. Anal. Chem.* p. 350, 49.
- Bowin, C. (1966). Geology of the Central Dominican Republic (case history of part of an island arc). In: Hess, H. (ed.), *Caribbean Geological Studies. Geological Society of America Memoir*, p. 98, 11-84.
- Cabral, A.R., Lefebvre, G. (1998). *Water, Air, Soil Pollut*, p. 102, 329.
- Campanella, L; D'Oracio, D. B; Petronio, M. and E. Pietrantonio. (1995). *Anal. Chim. Acta*, p. 309, 387.
- Cannon, H.L. (1978). *Geochem. Environ.*, p. 3, 17.
- Chao, T.T., 1972. *Soil Sci. Soc. Am. J.* p., 36, 764.
- Chuan, M.C., Shu, G. Y., Liu, J. C. (1996). *Water, air Soil Pollut.*, p. 90, 543.
- Clark MW, Walsh SR, Smith JV. (2001). The distribution of heavy metals in an abandoned mining area; a case study of Strauss Pit, the Drake mining area, Australia: implications for the environmental management of mine sites. *Environ. Geol.*, p. 6, 655-663.
- Coetzee, P. P. (1993), *Water SA.*, p. 21, 291.

- Draper, G., Gutierrez, G. & Lewis, J.F. (1996). Thrust emplacement of the Hispaniola peridotite belt: orogenic expression of the mid Cretaceous Caribbean arc polarity reversal?. *Geology*, p. 24, 1143-1146.
- DIN 38414-S4, German Standard methods for the examination of water, waste water and sludge; group S (Sludge and sediments); determination of leachability by water (S4).
- Directiva 2006/21/CE. (2006) Relativa a los residuos de la industria extractiva.
- Ebdon, L., Evans, E.H., Fisher, A.S., Hill, S.J. (1998). Introducción a la espectroscopia atómica – analítica. Wiles & Sons, New York, USA.
- El Bilali L, Rasmussen P.E., M.Hall G.E., Fortin D. (2002). Role of sediment composition in trace metal distribution in lake sediments. *Appl.Geochem.*, p. 1171-1181.
- Elejalde, C., Romero, F., elejalde, C. (1995). *J. Hazard. Mater.*, p. 42, 289
- Elliot, H. A; Dempsey, B. A. and Maille; M. J. (1990) *J. Environ. Qual.*, p. 19, 330.
- Engler, R. M; Brannon, J. M. and Rose, F. (1977). *Chemistry Marine sediment*, ed. T.F. Yen, Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI., p. 163
- Escuder Viruete, J., Hernaiz Huerta, P.P., Draper, G., Gutiérrez, G., Lewis, J.F. & Pérez-Estaún, A. (2002): Metamorfismo y estructura de la Formación Maimón y los complejos Duarte y Río verde, Cordillera Central Dominicana: implicaciones en la estructura y la evolución del primitivo arco isla caribeño. *Acta Geologica Hispanica.*, p. 37, 123-162.
- Escuder-Viruete, J., Pérez-Estaún, A., Contrera, F., Joubert, M., Weis, D., Ullrich, T.D., Spadea, P. (2006). Plume mantle source heterogeneity through time: insights from the Duarte Complex, Hispaniola, Northeastern Caribbean. *J. Geoph. Res.* (in press.)
- Farrah, H., Pickering, W.F. (1993). *Chem. Speciation Bioavailability.*, p. 81.
- Fergusson, J. E. (1990). *The Heavy Elements. Chemistry, environmental Impact and Health Effects.* Pergamon Press plc. UK.
- Fiedler, H. D.; López-Sánchez, J. F.; Rubio, R.; Rauret, G.; Quevauviller, P.; Ure, A. M. and Muntau, H. (1994). *Analyst.*, p. 119, 1109
- Fostner, U. (1998). *Integrated Pollution Control.* Ed. Weissbach, A, Boeddicker, H. Springer-Verlag, Berlin, Germany.
- Galí, S., Proenza, J.A., Labrador, M., Melgarejo, J.C., Tauler, E., Muñoz-Gómez, N., Rojas-Purón, A., Orozco-Melgar, G. (2006). Caracterización mineralógica de los perfiles lateríticos tipo óxido: Yacimiento Punta Gorda (Cuba Oriental). *Macla*,

- Galí, S., Proenza, J.A., Labrador, M., Tauler, E., Melgarejo, J.C. (2007). Numerical modeling of oxide-type Ni-laterite deposits: preliminary results. En: *Diggin Deeper*. Edits: C.J. Andrew et al., *Irish Association for Economic Geology*, Dublin, Ireland. Vol. 2, 1385-1388. (ISBN 0 950989-4-4).
- Gerriste, R. G., Van Driel, W. (1994). The Relationship Between Adsorption of Trace Metals, Organic Matter and pH in Temperate Soils. *J. Environ. Qual.*, p. 13, 197-2004.
- Ghode, R., Muley, R., Sarin, R. (1995). *Chem. Speciation Bioavailability.*, p. 133.
- Gleyzes, C., Tellier, S., Astruc, M. (2002). *Trends Anal. Chem.*, p. 21, 451.
- Gibbs, R. J. (1977). *Geol. Soc. Am. Bull.*, p. 88, 829.
- Gupta, S.K., Aten, C. (1993). *Inter. J. Environ. Anal. Chem.*, p. 51, 25
- Gupta, S.K., Chen, K.Y. (1975). *Environ. Lett.*, p. 10, 129.
- Haldemann, E.G., Buchan, R., Blowes, V.H. & Chandler, T. (1979). Geology of the laterite nickel deposits, Dominican Republic. *In International Laterite Symposium* (D.J. Evans, R.S. Shoemaker & H. Velman, eds.). *Society of Mining Engineers*, New Orleans., p. 57-84.
- Hall, G.E.M., Gauthier, G., Pelchat, J.C., Pelchat, P., Vaive, J.E. (1996). *J. Anal. At. Spectrom.*, p. 11, 787.
- Harrington, J.M., La Force, M.J., Rember W.C., Fendrof, S.E., Rosenzweig, R.F. (1998). *Environ. Sci Technol.*, p. 32, 650
- Hooda, P.S., Alloway, B.J. (1998). Cadmium and Lead Sorption Behaviour of Selected English and Indian Soils. *Geoderma.*, p. 84, 121-134.
- Houba VJM, Lexmond ThM, Novozamsky I, Van der Lee JJ. (1996). State of the art and future developments in soil analysis for bioavailability assessment. *Sci.Total Environ.*, p. 178, 21-28.
- Kabata-Pendias, A. (2001). *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.
- Kennedy V. H; Sanchez A. L; Oughton D. H. and Rowland A. P. (1997). *Analyst.*, p. 122.
- Kersten M, Förstner U. (1986). Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments. *Water Sci.Technol.*, p. 18, 121-130.

- Keon NE, Swartz CH, Brabander DJ, Harvey C, Hemond HF. (2001). Validation of an Arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments. *Environ.Sci.Technol.*, p. 35, 2778-2784.
- Krishnamurti, G. S. R; Huang, Van Rees, P. M. K; Kozak, C. J. L. M. and Rostad, H. P. W. (1995). *Analyst*, p. 120, 659.
- Kunze, GW., (1965). *Methods of Soil Analysis* Black, C.A. Ed. American Society of Agronomy, Madison, Wi, USA.
- Labrador, M., Proenza, J.A., Galí, S., Melgarejo, J.C., Tauler, E., Rojas-Purón, A.L., Muñoz-Gómez, N., Blanco-Moreno, J.A. (2007). Supergene Co-Ni-Mn mineralization in Ni-laterite deposits from northeast Cuba. En: *Diggin Deeper*. Edits: C.J. Andrew et al., *Irish Association for Economic Geologys*, Dublin, Ireland. Vol. 2, 1397-1400. (ISBN 0 950989-4-4).
- La force, H.J., Fendorf, S. (2000). *Soil Sci. Soc. Am. J.*, p. 64, 1068.
- La Force MJ, Fendrof SE, Li GC, Schneider GM, Rosenzweig RF. (1998). A laboratory evaluation of trace element mobility from flooding and nutrient loading of Coeur d'Alene river sediments. *J.Environ.Qual.*, p. 27, 318-328.
- Lee JS, Lee JH. (2005). Influence of acid volatile sulfides and simultaneously extracted metals on the bioavailability and toxicity of a mixture of sediment-associated Cd, Ni, and Zn to polychaetes *Neanthes arenaceodentata*. *Sci.Total Environ.*, p. 338, 229-241.
- Levy ET, Schlesinger WH. (1999). A comparison of fractionation methods for forms of phosphorous in soils. *Biogeochemistry.*, p. 47, 25-38.
- Lewis, J.F., Astacio, V.A., Espaillet, J., Jimenez, J. (2000). The occurrence of volcanogenic massive sulphide deposits in the Maimón Formation, Dominican Republic: The Cerro de Maimón, Loma Pesada and Loma Barbuito deposits. In R. Sherlock, R. Barsch, A. Logan (eds.), *VMS deposits of Latin America. Geol. Soc. Canada Special Publication.*, p. 223-249
- Lewis, J.F & Draper, G. (1990). Geological and tectonic evolution of the northern Caribbean margin. *Decade of North American Geology, Volume H: The Caribbean*, Geological Society of America, Boulder, Colorado., p. 77-140.
- Lewis, J.F & Draper, G. Proenza, J.A., Espaillet, J. & Jimenez, J. (2006). Ophiolite-related ultramafic rocks (serpentinites) in the Caribbean region: a review of their occurrence, composition, origin, emplacement and nickel laterite soils. *Geologica Acta* 4., p. 237-263.
- Lewis, J.F, Escuder-Virquete, J., Hernaiz-Huerta, P.P., Gutiérrez, G., Draper, G., Pérez-Estaún, A. (2002). Subdivisión geoquímica del arco de Isla Circum-Caribeño, Cordillera Central Dominicana: Implicaciones para la formación, acreción y

- crecimiento cortical en un ambiente intraoceánico. *Acta Geologica Hispanica.*, p. 37, 81-122.
- Lewis, J.F & Jimenez, J.G. (1991). Duarte Complex in the La Vega-Janico area, central Hispaniola: geological and geochemical features of the sea floor during early stages of arc evolution. *Geological Society of America Special Paper.*, p. 262, 115-141.
- Lewis, J.F, Proenza, J.A. & Longo, F. (2005). New petrological and geochemical constraints on the origin of Loma Caribe Peridotite (Dominican Republic). Abstracts Volume of the 17th Caribbean Geological Conference, Puerto Rico., p. 47-48.
- Lin, Z. (1997). *Sci. Total environ.*, p. 198.
- Lo, I.M.C., Yang, X. Y. (1998). *Waste Manage.*, p. 18.
- Ma, Y. B., Uren, N.C., (1995). *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, p. 26, 3291.
- Ma, Y. B., Uren, N.C., (1997). *Aust. J. Soil Res.*, p. 35, 727.
- Ma, Y. B, Uren NC. (1995). Application of new fraction scheme for heavy metals in soil. *Soil Sci.Plant Anal.*, p. 26, 3291-3303.
- Maiz I, Esnaola M^aV, Millán E.(1997). Evaluation of heavy metal bioavailability in contaminated soils by a short sequential extraction procedure. *Sci.Total Environ.*, p. 206, 107-115.
- Manual Agilent Technologies modelo Agilent Serie 7500c. Tokio, Japón.
- Manual Varian modelo liberty, series II, Australia.
- Marguí E, Salvadó V, Queralt I, Hidalgo M. (2004). Comparison of three-stage sequential extraction and toxicity characteristic leaching tests to evaluate metal mobility in mining wastes. *Anal.Chim.Acta.*, p. 524, 151-159.
- Marguí, E., Hidalgo, M., Queralt, I. y Rodríguez, R. (2006). Métodos de evaluación del riesgo ambiental de los residuos minero-metalúrgicos sólidos. Los residuos minero-metalúrgicos en el medio ambiente., p.395-418.
- Marín A, López-González A, Barbas C. (2001). Development and validation of extraction methods for determination of zinc and arsenic speciation in soils using focused ultrasound application to heavy metal study in mud and soils. *Anal.Chim.Acta.*, p. 442, 305-318.
- McGrath, S.P., Cegarra, J. (1992). *J.Soil Sci.*, p. 43, 313.
- McLaren, R. G. and Crawford, D. V. (1973). *J. Soil Sci.*, p. 24, 172.

- Meguellati , N; Robbe, D; Marchandise, P and Astruc, M. (1983). Proc. Int. Conf. Heavy Metals in the Environment, ed. G. Muller, CEP Consultants, Edinburgh, vol. 2.
- Miller, W. P; Martens, D. C. and Zelazny, L. W. (1986). Soil Sci. Soc. Am. J., p. 50, 598.
- Montaser, A., Golightly, D.W, (1987). Espectrómetro de emisión atómica por plasma acoplado. VCH Publishers, New York, USA.
- Moore, G.L., (1989). Introducción a la Espectrometría de Emisión Atómica de ICP, Elsevier Analytical Spectroscopy Library. Vol 3. Holland.
- Morabito R; Fresenius J. (1995). Anal. Chem., p. 351, 378.
- Murphy AP, Coudert M, Barker J.(2000). Plants as biomarkers for monitoring heavy metal contaminants on landfill sites using sequential extraction and inductively coupled plasma atomic emission spectrophotometry (ICP-AES).*J. Environ.Monit.*, p. 2, 621-627.
- Naidu, R. J., Bolan, N. S., Kookana, R.S., Tiller, K. G. (1994). Ionic – Strength and pH Effects on the Sorption of Cadmium and the Surface Charge of Soils. *En. J. Soil Sci.*, p. 45, 419-29
- Obrador, A., Rico, M. I. Mingot, J.I., Alvarez, J.M. (1997). *Sci Total Environ.*, p. 206, 117.
- Orozco C, Pérez A, González M^aN, Rodríguez FJ, Alfayate JM. (2003). Contaminación Ambiental: Una visión des de la química. Thomson Editores. Spain.
- Patterson, W.J. Passino, R. (1987). Metals Speciation, Separation and Recovery. Lewis Publishers, INC, Chelsea. UK
- Pérez-Cid B, Lavilla I, Bendicho C. (1998). Speeding up of a three-stage sequential extraction method for metal speciation using focused ultrasound. *Anal.Chim.Acta.*, p. 360, 35-41.
- Pickering, WF. (1986). *Ore. Geol. Rev.*, p. 1, 83
- Polemio, M., Bufo, S.A., Senesi, N. (1982). *Plant Soil.*, p. 69, 57.
- Proenza, J., Gervilla, F., Melgarejo, J.C., Bodinier, J.L. (1999). Al-rich and Cr-rich chromitites from the Mayarí-Baracoa ophiolitic belt (eastern Cuba): consequence of interaction between volatile-rich melts and peridotites in suprasubduction mantle. *Economic Geology.*, p. 94, 547-566.
- Proenza, J.A., Melgarejo, J.C., Gervilla, F. (2003). Comments on the paper “Ocherous laterite: a nickel ore from Punta Gorda, Cuba” by Oliveira et al. *Journal of South American Earth Sciences.*, p. 16, 199-202.

- Proenza, J.A., Tauler, E., Melgarejo, J.C., Galí, S., Labrado, M., Marrero, N., Pérez-Melo, N., Rojas-Purón, A.L., Blanco-Moreno, J.A. (2007). Mineralogy of oxide and hydrous silicate Ni-laterite profiles in Moa Bay area, northeast Cuba. En: *Diggin Deeper*. Edits: C.J. Andrew et al., *Irish Association for Economic Geologys*, Dublin, Ireland. Vol. 2., p. 1389-1392. (ISBN 0 950989-4-4).
- Proenza, J.A., Zaccarini, F., Lewis, J., Longo, F., Garuti, G. (2007). Chromite composition and platinum-group mineral assemblage of PGE-rich Loma Peguera chromitites, Loma Caribe peridotite, Dominican Republic. *The Canadian Mineralogist.*, p. 45, 631-648.
- Quevauviller Ph.(1998). Operationally defined extraction procedures for soil and sediment anlalysis. II.Certified reference materials. *Trends in analytical chemistry.*, p. 17, 289-298.
- Rauret G. (1998). Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment.*Talanta.*, p. 46, 449-455.
- Rauret, G.; López-Sánchez, J. F.; Sahuquillo, A.; Rubio ,R.; Davidson, C.; Ure , A. and Quevauviller. (1999). *J. Environ. Monit.*, p. 1, 57
- Ribeiro, A.B., Mexia, J.T. (1997). *J. Hazard. Mater.*, p. 56, 257.
- Rigol, A., Roig, M., Vidal, M., Rauret, G. (1999). *Environ. Sci. Technol.*, p. 33, 887.
- Robles-Arenas, V.M., García, C., Rodríguez, R., Manteca J. I y Candela, L. (2006). Afecciones al medio hídrico por minería en zonas semiáridas: el ejemplo de la sierra de Cartagena-La unión. Los residuos mineros en el medio ambiente. IGME. Eds., Rodríguez, R. y García-Cotes, A., p. 419 - 440
- Rodríguez, R. (2002) Estudio experimental de flujo y transporte de cromo, níquel y manganeso en residuos de la zona minera de Moa (Cuba). Influencia del Comportamiento Hidromecánico. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Cataluña., p. 460.
- Rodríguez R., and Candela L. (2004). Changes in groundwater chemistry due to metallurgical activities in an alluvial aquifer in the Moa area (Cuba). *Environmental Geology.*, p. 46(1), 71-82.
- Rodríguez R. and Candela L. and Lloret A. (2005). Experimental system for studying the hydro-mechanical behaviour of porous media. *Vadose Zone J.*, p. 345-353.
- Rodríguez, R. y García A. (2006). Los residuos minero-metalúrgicos en el medio ambiente. IGME., p. 736.
- Rubinson, K.A., Rubinson, J.F. (2001). *Análisis Instrumental*. Ed. Prentice Hall. Madrid, España.

- Salomons, W. and Fortsner, U. (1984). Metals in the Hydrocycle, Springer-Verlag, Berlin.
- Sahuquillo, A.; López-Sánchez, J. F.; Rubio, R.; G. Rauret; Thomas, R. P.; Davidson, C. M. and Ure, M. A., (1999). Anal. Chim. Acta., p. 382, 317.
- Sahuquillo, A., Rigol, A., Rauret, G. (2003). Trends Anal. Chem., p. 152.
- Sanders, J.R. (1983). J. soil Sci., p. 34, 315.
- Sparks, D.L. (1995). Ion exchange processes. Chapter 6 in Environmental soil chemistry. Academic press. New York, p. 141-158.
- Sposito, G. (1981). The Thermodynamics of Soil Solution. Oxford University Press. New York.
- Sposito, G. 1994. Chemical equilibria and kinetics in soils, Oxford University Press, New York 268 pp.
- Shuman, L.M. (1982). Soil Sci. soc. Am. J., p. 46, 1099.
- Shuman, L. M. (1983). Soil Sci. Soc. Am. J., p. 47, 656.
- Shuman, L.M. (1993). Soil Sci. Soc. Am. J., p. 47, 656.
- Stanjek, H., Weidler, P. G. (1992). Clay Miner., p. 27, 397.
- Steele, M.C., Pitchel, J. (1998). J. Environ. Eng., p. 124, 639.
- Sondag, F., (1981). J. Geochem. Exploration., p. 15, 645.
- Suski, J., Ruskeeniemä, T., Saarinen, L. (1996). J. Contam. Hidrol., p. 21, 47
- Szpunar J, Lobinski R.(1999). Speciation in the environmental field-trends in analytical chemistry. *Fresenius J.Anal.Chem.*, p. 363, 550-557.
- Tan, H. K. (1998). Principles of Soil Chemistry. Marcel & Dekker, New York, USA.
- Taylor R, Ibeabuchi IO, Sistani KR, shuford JW. 1993. Heavy metal concentration in forage grasses and extractability from acid mine spoils. Water Air soil Pollut. 68:363-372.

- Taylor R, Ibeabuchi IO, Sistani KR, Shuford JW.(1993). Heavy metal concentration in forage grasses and extractability from acid mine spoils. *Water Air Soil Pollut.*, p. 363–372. *Water Air Soil Pollut.*, p 363-372.
- Tessier, A. P; Campbell, G. C. and Bisson, M. (1979). *Anal. Chem.*, p. 51, 844.
- Tessier A, Campbell PGC, Bissen M.(1979). Sequential extraction procedures for speciation of particulate trace metals. *Anal.Chem.*, p. 51,844-850.
- Thomas G.W. (1975). Relationship between organic matter content and exchangeable aluminum in acid soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, p. 39, 591.
- Thorming, J., Calmano, W. (1998). *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, p. 26, 338.
- Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP), US-EPA. Test methods for evaluating solid waste, physical, chemical methods, SW-846.
- Ure, M. A. (1996). *Sci. total Environ.*, p. 178.
- Ure, A. M; Quevauviller, Ph; Muntau, H. and Griepinck, B. (1993). *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, p. 51, 135.
- Ure A. M. and Davidson C. M. (2001). *Chemical Speciation in the Environment*, Blackie, Glasgow, pp. 265–321.
- Van der Sloot HA, Comans RNJ, Hjelmar O. (1996). Similarities in the leaching behaviour of trace contaminants from waste, stabilized waste, construction materials and soils *Sci.Total Environ.*, p. 178, 111-126.
- Van valin, R., Morse, J.F. (1982). *Mar. Chem.*, p. 11, 535.
- Villar M; Alava F; Lavilla I. and Bendicho C.J. (2001). *Anal. At. Spectrom.*
- Norrstrom A. C. and Jacks G. (1998). *Sci. Total Environ.*, p. 218, 161.
- Ward, N.I. (1995). *Trace elements. Environmental analytical chemistry*. Ed. By FW Fifield and P.J. Haines. Capman & Hall.
- Warhurst, A. (1992). *Environmental Management in Mining and Mineral Processing in Developing Countries*. Natural Resources Forum. (Febrero).
- Wen X, Allen HE.(1999). Mobilization of heavy metals from Le An River sediment *Sci.Total Environ.*, p. 227, 101-108.
- Yong RN, Mohamed AMO, Warkentin BP. (1992). *Principles of contaminant transport in soils. Developments in Geotechnical Engineering*. Elsevier., p. 73.

Zhang, Y.L., Evangelou, V.P. (1996). Soil Sci., p. 161, 852