

Evaluación de la movilidad potencial de metales en escorias industriales presentes en el subsuelo de un entorno urbano (barrio de la Almozara, Zaragoza)

Evaluation of the potential mobility of metals at industrial wastes in an urban environment (barrio de la Almozara, Zaragoza)

Pedro L. López Julián¹, Óscar Pueyo Anchuela^{2,3}, Carlos Revuelto Gimeno⁴, Blanca Bauluz Lázaro³, Javier Ramajo Cordero³, Pablo Calvín Ballester⁵, Andrés Pocoví Juan³, Jorge Sánchez⁶, Encarna Mihí⁶ y Gema Jiménez⁶

¹ Escuela Universitaria Politécnica de La Almunia – C/ Mayor, s/n. CP 50.100 – La Almunia de Doña Godina. plopez@unizar.es

² Centro UNED de Calatayud. Av. San Juan el Real, 1, 50300 Calatayud, Zaragoza. opueyo@calatayud.uned.es

³ Instituto Univ. de Investigación en Ciencias Ambientales de Aragón (IUCA). Depto. Ciencias de la Tierra. Univ. de Zaragoza. C/Pedro Cerbuna, 12. CP 50009 - Zaragoza. opueyo@unizar.es; bauluz@unizar.es; apocovi@unizar.es; javierramajo@gmail.com

⁴ Geoscan S.L.P. C/ Ajedrea nº 20 nave E-24. Parque Empresarial Magnus-Polígono Empresarium. C.P. 50720. Zaragoza. crevuelto@geoscan.es

⁵ Dpto. de Física, Laboratorio de Paleomagnetismo. Universidad de Burgos. Avda/ Cantabria, s/n. CP 09006 - Burgos. pcalvin@ubu.es

⁶ Asociación de Vecinos Ebro de La Almozara – Zaragoza. Calle Pedro I de Aragón, 13, 50003 – Zaragoza. js.1980@hotmail.com, asociacionebro@gmail.com; emihite@hotmail.com

ABSTRACT

Pyrite roasting wastes coming from a former industry closed in 1979 are still present at the subsoil of La Almozara neighborhood (Zaragoza, Spain). These granular wastes are mainly composed of Fe- and Fe-Ti-oxides, also having high Tl, As, Mo, Cu, Sb, Ag, Pb, and Be content that far exceed the generic reference levels. When these waste materials interact with water, they produce acid solutions with pH=3,2, resulting in a high mobilization of Cu, Zn, Cd, Mn, and Co. However, when wastes are mixed with granular construction materials, leachates showed neutral pH and chemical mobilization was much lower being only significant for Se and Mo. The results here obtained demonstrate the potential risk for hydrogeological contamination posed by the presence of these wastes in the subsoil and the high eolic dispersability of such materials.

Key-words: pyrite roasting wastes, leachate, urban pollution, heavy metals

RESUMEN

El cierre en 1979 de la Industrial Química de Zaragoza dejó los residuos industriales de tostación de pirritas en el subsuelo del actual barrio de La Almozara (Zaragoza). Estos residuos, de carácter granular y constituidos por óxidos de Fe y Fe-Ti, poseen elevadas concentraciones en Tl, As, Mo, Cu, Sb, Ag, Pb y Be, que superan ampliamente los niveles genéricos de referencia. La interacción de estos residuos con agua provoca soluciones con pH=3,2, dando lugar a una movilización elevada de Cu, Zn, Cd, Mn y Co. Sin embargo, cuando estos residuos están mezclados con material granular de construcción, las soluciones resultantes de la interacción mantienen un pH neutro y la movilización elemental es muy inferior, siendo solo relevante para Se y Mo. Los resultados obtenidos demuestran el potencial riesgo de contaminación del medio hidrogeológico que supone la presencia de las escorias en el subsuelo y su alta dispersabilidad eólica.

Palabras clave: residuos de tostación de pirritas, lixiviado, contaminación urbana, metales pesados

Geogaceta, 68 (2020), 39-42
ISSN (versión impresa): 0213-683X
ISSN (Internet): 2173-6545

Fecha de recepción: 31/01/2020
Fecha de revisión: 23/04/2020
Fecha de aceptación: 29/05/2020

Introducción

El barrio de la Almozara se sitúa al oeste de la ciudad de Zaragoza, y su desarrollo urbano estuvo ligado principalmente a la construcción del puente del ferrocarril sobre el río Ebro (1870) y, sobre todo, al emplazamiento de la Industrial Química de Zaragoza (IQZ) en 1898. Esta industria se dedicaba a la elaboración de abonos y de ácidos para las fábricas de acumuladores, siendo una de sus actividades la obtención de ácido sulfúrico a partir de materias primas ricas en sulfuros.

La actividad de la IQZ perduró hasta 1979. Durante los años 80 y 90 del siglo XX se procedió a la urbanización de la zona ocupada por la industria, en cuya

operación no se retiraron los importantes volúmenes de residuos de tostación de las pirritas, acumulados en la vertical y en las inmediaciones del polígono industrial, y que fueron utilizados para la regularización topográfica de la zona, llegando a alcanzar espesores de hasta 5 m. Aunque actualmente están cubiertos por material de aporte antrópico, interactúan con el medio hidrogeológico e incluso, en ocasiones, afloran puntualmente (CHE, 2010). El color predominantemente granate de estos residuos ayuda a su fácil identificación visual, aunque en algunas prospecciones realizadas con el motivo de obras constructivas se han identificado también niveles de acumulación subsuperficial de residuos de color negro. Los datos históricos reseñados proceden

de Pueyo Anchuela *et al.* (2018), los cuales ofrecen además una descripción del contexto geológico y ambiental en el que se enmarca este estudio.

Análisis preexistentes realizados sobre muestras de este tipo de residuos por la Confederación Hidrográfica del Ebro han mostrado contenidos en elementos metálicos superiores a los niveles genéricos de referencia (BOA; N° 75, 9331), siendo relevantes los relativos a arsénico, antimonio, plomo, cobre, cobalto, mercurio, molibdeno y zinc, todos ellos con potencial afección a la salud. Además, los controles de calidad hidroquímica llevados a cabo por la misma administración en esta zona indican la existencia de niveles de agua subterránea con valores de pH ácido que pueden alcanzar valores de



Fig. 1.- Localización y aspecto de detalle de los puntos de muestreo en el parque de la Almozara. Ver figura en color en la web.

Fig. 1.- Location and close view of sampling points in the Almozara Park. See color figure in the web.

3, lo cual contrasta fuertemente con los valores habituales del acuífero aluvial del Ebro (Zaragoza-Gelsa).

El objetivo principal de este estudio consiste en incrementar el conocimiento relativo a la movilidad de los metales pesados en este ambiente concreto, ya que la ubicación de los residuos de tostación de piritas a muy escasa profundidad puede condicionar su interacción con el agua de infiltración meteórica o la procedente del riego de zonas ajardinadas. Esta interacción daría lugar a una acidificación de las aguas infiltradas que produciría condiciones fisicoquímicas en las que se vería favorecida la liberación y movilización de elementos metálicos presentes en las escorias. Además se va a valorar la potencial movilización eólica de las fracciones granulométricas más finas.

Metodología

Selección y recogida de muestras

Durante una tormenta en julio de 2018 aparecieron varios charcos rojos y suelos de coloración granate en distintas zonas del parque Aljafería del barrio de La Almozara (Zaragoza). En dicho momento se decidió tomar dos muestras de suelo para su caracterización. Una de ellas, representativa de las escorias de tono rojizo (ALM-1), recogida directamente en superficie en la zona sur del parque de la Aljafería. La otra muestra se obtuvo de un andador de dicho parque (ALM-2) donde habían aparecido escorias previamente expuestas en superficie, y está visualmente compuesta por una mezcla de partículas finas de escorias rojizas y de materiales de aporte antrópico (zahorra). En la figura 1 se refleja la ubicación de ambas muestras, así como un aspecto de detalle del momento de su recogida.

Análisis de las muestras

Sobre las dos muestras obtenidas se realizó una granulometría por tamizado que permitió su caracterización y la preparación de las submuestras para su análisis posterior.

Para la caracterización química de los residuos se decidió separar la fracción inferior a 2 mm para reducir así la posible incidencia en los resultados de las partículas más gruesas, y molerla con molino de ágata. En esta muestra se hizo un análisis elemental mediante espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) de los contenidos en Al, Sb, As, Ba, Be, Cd, Cr, Cr (VI), Co, Cu, Hg, Pb, Mn, Mo, Ni, Se, Tl, Sn, V, Fe, Zn y Ag, en el laboratorio SYNLAB Analytics & Services B.V., siguiendo la norma UNE-EN ISO 17294-2:2017.

Sobre dicha muestra se realizó también su caracterización mineralógica por difracción de rayos X, tanto en muestra total como en varias fracciones granulométricas, con la finalidad de comprobar si existe una distribución mineralógica diferente según el tamaño de las partículas. Este análisis se realizó utilizando un difractómetro de rayos X Philips PW29, con rendija automática y monocromador de grafito, ubicado en el Dpto. de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Zaragoza, sobre muestras no orientadas y con barrido en la zona entre 3° y 50° (2 θ). Las cuantificaciones se realizaron con el programa XpowderX, utilizando la base de datos Deradifdata.

En último lugar y para evaluar la potencial reactividad de estos residuos, se realizaron ensayos de lixiviado de las escorias con agua destilada. Primero de la fracción inferior a 2 mm de cada una de las muestras, en proporción sólido:líquido de 1:5, midiéndose el pH de la solución tras 1, 10 y 60 minutos de contacto. También se determinó la conductividad eléctrica de la solución tras 1 hora de reacción, así como la concentración de sulfato en la disolución resultante mediante espectrofotometría de absorción molecular. Se emplearon para ello un pH-metro y un conductímetro Hanna, así como un espectrofotómetro Perkin Elmer UV/Vis.

Posteriormente se realizaron lixivios sobre las muestras seleccionadas en proporción sólido:líquido de 1:2,5, con un tiempo de contacto de una semana y con agitación periódica a 60 rpm. Las soluciones resultantes fueron filtradas,

estabilizadas y enviadas al laboratorio Ibercron (Servicio General de Geocronología y Geoquímica Isotópica de la Universidad del País Vasco), para su análisis químico mediante un espectrómetro de masas cuadrupolar con fuente de plasma (Q-ICP-MS), marca Thermo, modelo XSeries-II, equipado con una interfase Xt para totales elevados de sólidos disueltos, antorcha apantallada y nebulizador concéntrico.

Resultados y discusión

La distribución granulométrica de las muestras (Tabla I) indica que las escorias son un material de tipo suelo granular, predominando las fracciones grava y arena (que representan en conjunto el 90 % del peso total, muestra ALM-1).

Fracción granulométrica	ALM-1	ALM-2
$\phi > 2\text{mm}$	25 %	57 %
$2\text{ mm} > \phi > 0.125\text{ mm}$	58 %	37 %
$0.125\text{ mm} > \phi > 0.063\text{ mm}$	8 %	2 %
$\phi < 0.063\text{ mm}$	9 %	4 %

Tabla I.- Distribución granulométrica de las muestras ALM-1 y ALM-2.

Table I.- Grain-size distribution of ALM-1 and ALM-2 samples.

La muestra ALM-2, representativa de la mezcla entre materiales de aporte antrópico y escorias, presenta un predominio de partículas tamaño grava (con tamaños que alcanzan hasta 40 mm) y arena, quedando la proporción de partículas finas de limo-arcilla reducida hasta aproximadamente un 4% en peso.

Los resultados de caracterización química se resumen en la tabla II. Los resultados de las pruebas de lixiviación inicial se recogen en la tabla III, mientras que la tabla IV refleja los porcentajes de cada elemento que se han solubilizado, a partir de los datos de masa sólida y contenido elemental, y del volumen del lixiviado y la concentración obtenida (solo se indican aquellos cuya concentración en solución era superior al límite de detección instrumental). Los resultados del estudio por DRX de la muestra representativa de los residuos de tostación de piritas (ALM-1) se muestran en la tabla V.

El proceso de tostación de la pirita para la obtención de ácido sulfúrico consiste en la reacción de la materia prima, rica en sulfuros metálicos, a elevadas temperaturas y en ambientes fuertemente oxidantes, para obtener dióxido de azufre en forma gaseosa (que se recupera en forma de ácido sulfúrico) y óxidos

metálicos sólidos. La muestra ALM-1 presenta un contenido mineralógico donde predominan los óxidos de Fe y Fe-Ti (hematites, magnetita e ilmenita) en todas sus fracciones granulométricas, constituyendo prácticamente el 95% en peso en todos los casos (Tabla V). El resto corresponde a cuarzo y jarosita. Este último mineral se debió formar por la reacción de tostación de los sulfuros en presencia de agua, ya que es un sulfato hidratado de Fe y K, y su contenido se incrementa ligeramente en la fracción de menor tamaño de partícula. No obstante, dadas las características intrínsecas de la difracción de rayos X, es muy probable que las escorias contengan proporciones bajas de sulfuros residuales sin reaccionar. Por ejemplo, Lin y Kvarfort (1996) identificaron la presencia de pirita, pirrotina, galena, esfalerita y calcopirita en residuos análogos de una industria en Suecia, y en el yacimiento en Cerler (uno de los proveedores de la IQZ), Mateo *et al.* (2007) identificaron pirita, arsenopirita, tetraedrita y calcopirita (presencia mayoritaria de Fe y S, además de As, Cu y Sb).

	ALM-1	ALM-2
Al	2100	13000
Sb	43	58
As	170	860
Ba	210	200
Be	< 0,2	1,3
Cd	1,5	7,1
Cr	1,8	20
Co	110	19
Cu	1000	790
Hg	0,35	6,7
Pb	190	1500
Mn	93	370
Mo	110	4,3
Ni	9,6	24
Se	7,5	4,3
Tl	17	15
Sn	5,3	34
V	9,5	30
Fe	640000	94000
Zn	560	1900
Ag	13	6,7

Tabla II.- Contenidos elementales en las muestras ALM-1 y ALM-2, expresados en ppm (mg/kg).

Table II.- Elemental composition of samples ALM-1 and ALM-2, expressed in ppm (mg/kg).

Tiempo	Muestra ALM-1			Muestra ALM-2		
	pH	C (mS/cm)	[SO ₄] ⁼	pH	C (mS/cm)	[SO ₄] ⁼
1 minuto	3,23	n. det.	n. det.	7,35	n. det.	n. det.
10 minutos	3,16	n. det.	n. det.	7,72	n. det.	n. det.
1 hora	3,21	1,98	2750	7,49	9,00	8185

Tabla III.- Valores de pH, conductividad y cantidad de SO₄ solubilizado (en ppm).

Table III.- pH and conductivity values, and SO₄ solubilized (in ppm).

La composición química obtenida para la muestra ALM-1 (Tabla II) refleja elevados contenidos en varios elementos metálicos con implicaciones ambientales, algunos de los cuales superan ampliamente los niveles genéricos de referencia para Aragón para el uso urbano más restrictivo ("área de juego infantil"; Boletín Oficial de Aragón, Nº 75, p. 9331). Son de especial relevancia los contenidos en talio (34 veces superior al NGR), arsénico (6,5 veces), molibdeno (3,7 veces), cobre (3,6 veces), antimonio (1,4 veces) y plata (1,3 veces).

El contenido elemental medido hace referencia a su presencia en muestra total, pero las determinaciones mineralógicas por fracciones granulométricas indican la ausencia de diferencias sustanciales entre las distintas submuestras analizadas. El riesgo que implica para la salud este material sólido debido a su concentración elemental está principalmente relacionado con la posibilidad de ser dispersado por la acción eólica, principalmente por excavaciones asociadas a obras que precisen de la retirada del material del subsuelo. Así, la muestra ALM-1 presenta fracciones movilizables por el viento (tamaño inferior a 0,125 mm; Romero Díaz y García Fernández, 2007) que representan un 17 % en peso (Tabla I). Esto implicaría que de cada tonelada de residuos movilizada podrían dispersarse por el viento hasta 170 kg de material particulado de tamaño arena fina, limo y arcilla.

Los experimentos de lixiviación sobre la muestra ALM-1 (Tablas III y IV) muestran una reacción muy rápida en el contacto de las escorias con el agua. La reacción consiste en una rápida acidificación del agua hasta valores de pH ligeramente superiores a 3 tras únicamente 1 minuto de contacto (Tabla III). Este valor se mantuvo prácticamente constante y, al finalizar el experimento, la conductividad eléctrica de la solución mostró valores de C=1,98 mS/cm y alto contenido en sulfato (2750 mg de sulfato por cada kg de residuo sólido). Este sulfato debe proceder

de la oxidación de sulfuros residuales del proceso de tostación, con la consiguiente liberación de elementos químicos presentes en estas fases, lo cual explica a su vez la acidificación de la solución.

La cantidad de elementos químicos liberada por esta simple reacción es elevada (Tabla IV), siendo los casos más relevantes los del Cu y Zn, ya que el lixiviado ha sido capaz de disolver aproximadamente un 6 % del total en cada caso; otros elementos reseñables son el Cd (4 % movilizado), Mn y Co (2 % en cada caso), mientras que para el resto de elementos analizados los valores obtenidos son inferiores al 1 %. Estos resultados permiten apreciar el potencial riesgo asociado a la acidificación de aguas subterráneas mediante la interacción de agua con los niveles de escorias, y la consiguiente liberación de metales al medio ambiente. Esta evaluación coincide con las conclusiones alcanzadas por Gabarrón *et al.* (2018) en su estudio sobre escorias de un tipo análogo, y que además explican los datos obtenidos en los análisis de

	ALM-1	ALM-2
Sb	< l.d.	0,05
As	0,003	0,03
Ba	0,015	0,31
Cd	4,22	0,44
Cr	0,33	0,02
Co	1,90	0,17
Cu	6,77	0,09
Hg	0,29	0,22
Pb	0,006	0,001
Mn	2,12	0,40
Mo	< l.d.	1,40
Ni	0,73	0,04
Se	0,27	4,80
Tl	0,47	0,10
Zn	5,91	0,09

Tabla IV.- Cantidad total de elementos movilizados en los lixiviados, expresada en porcentaje en peso.

Table VI.- Total amount mobilized in leachates, expressed as weight percentage.

Fracción granulométrica ALM-1	Hematites	Magnetita	Ilmenita	Jarosita	Cuarzo
Muestra total	41 %	14 %	41 %	3 %	1 %
$\phi > 2\text{mm}$	46 %	17 %	34 %	2 %	1 %
$2\text{ mm} > \phi > 0.125\text{ mm}$	47 %	16 %	35 %	2 %	1 %
$0.125\text{ mm} > \phi > 0.063\text{ mm}$	40 %	13 %	42 %	3 %	2 %
$\phi < 0.063\text{ mm}$	43 %	17 %	32 %	6 %	2 %

Tabla V.- Contenido mineralógico determinado por DRX en la muestra ALM-1.

Table V.- Mineralogical composition by DRX in sample ALM-1.

seguimiento hidroquímico realizados por la Confederación Hidrográfica del Ebro en el propio parque Aljafería, con valores superiores a los índices de calidad de agua para As, Sb, Cd, Co, Cu, Hg, Mo, Ni, Se y Zn (CHE, 2010).

En el caso de la muestra ALM-2, constituida por una mezcla de residuos y de partículas de construcción, con una distribución granulométrica donde predominan las partículas más gruesas, existe una concentración de elementos metálicos similar o incluso superior en algunos casos a la observada para la muestra de residuo. Debemos recordar en este punto que el análisis químico se hizo sobre la fracción granulométrica inferior a 2 mm, lo que en cierto modo reduce las contribuciones de las partículas de mayor tamaño (áridos y restos constructivos). Así, los resultados del análisis químico de la muestra ALM-2 (Tabla II) exhiben concentraciones que superan los niveles genéricos de referencia para varios metales, entre los cuales pueden destacarse los casos de talio (30 veces superior al NGR), arsénico (33 veces), plomo (5,6 veces), cobre (2,8 veces), antimonio (1,9 veces) y berilio (1,3 veces).

El análisis comparado de ambas muestras presenta algunas diferencias en ciertos metales que pueden justificarse por la heterogeneidad de las distintas materias primas utilizadas y por la mezcla de residuos de las distintas instalaciones industriales. Con independencia de estos valores, las muestras analizadas suponen el mismo tipo de peligrosidad por los elementos presentes y su potencial dispersión eólica; en el caso de la muestra ALM-2 (Tabla I), esta fracción es de aproximadamente el 6 % en peso (60 kg/tonelada).

El experimento de lixiviación llevado a cabo sobre la muestra ALM-2 presenta unos valores de movilidad muy inferiores a los correspondientes a la escoria. La reactividad al entrar en contacto con agua destilada da lugar a un pH en torno a 7,5. Sin embargo, la conductividad medida presenta un valor superior al de

la ALM-1 (9 mS/cm), y el contenido en sulfato disuelto supone una extracción de 8185 mg de sulfato por cada kg de muestra sólida (Tabla III). La presencia de alto contenido de áridos de composición carbonatada en la muestra de mezcla parece ser la responsable del incremento de los iones disueltos y de la obtención y mantenimiento de un pH neutro. En estas condiciones fisicoquímicas los posibles sulfuros presentes en las fracciones más finas de la muestra y que procedían del residuo pirítico han podido oxidarse y disolverse, pero sus metales asociados no han podido mantenerse en disolución. Así, la tabla IV muestra que la proporción de metales lixiviados es muy inferior a los obtenidos de la muestra de escorias, siendo reseñables únicamente los casos del selenio (4,80 % movilizado) y del molibdeno (1,40 %), estando todos los demás metales analizados en valores inferiores al 1 %.

Conclusiones

El estudio realizado sobre dos muestras de residuos de tostación de piritas, obtenidos en zonas de parque del barrio de La Almozara y en condiciones sub-superficiales, ha permitido obtener una información relevante sobre el elevado rango de concentración de determinados elementos químicos en estos materiales que, siendo residuos de una actividad industrial previa, no fueron retirados tras la finalización de su vida útil, siendo reutilizados durante la explanación topográfica de la zona.

La caracterización química en muestra total indica que se superan ampliamente los niveles genéricos de referencia en varios elementos químicos de especial relevancia en relación a la salud, como son talio, arsénico, antimonio, molibdeno, plomo y berilio. Una fracción relevante de estos materiales (en torno al 17 %) es potencialmente movilizable por la acción del viento, lo que ilustra la importancia de regular las actuaciones constructivas que impliquen su excavación o

removilización y su eventual afección a la salud de los individuos expuestos, especialmente por encontrarse dentro del casco urbano consolidado de la ciudad de Zaragoza.

Por otra parte, el contacto de las escorias con agua provoca una inmediata acidificación y liberación de elementos metálicos al medio, lo que puede sin duda contribuir a procesos de contaminación del medio subterráneo. A este respecto hay que señalar que los análisis fueron realizados con agua destilada, pero que en las condiciones reales de la zona estudiada las aguas infiltradas pueden diferir de las analizadas en laboratorio.

Este trabajo supone una toma de contacto inicial con el problema existente en amplias zonas del barrio de La Almozara que ha generado un caso comparable a un drenaje ácido de mina en un contexto urbano actual.

Agradecimientos

Este artículo desarrolla objetivos del proyecto "Conociendo la herencia de contaminación ambiental de La Almozara" (1ª Convocatoria Ibercivis de Ciencia Ciudadana, 2018). Los autores quieren agradecer los comentarios de los revisores y del Editor, que sin duda han contribuido a mejorar el manuscrito.

Referencias

- CHE (2010). *Estudios complementarios para caracterizar varios casos de contaminación puntual de aguas subterráneas en la Cuenca del Ebro. Caracterización hidrogeológica del barrio de La Almozara (Zaragoza)*. Informe Confederación Hidrográfica del Ebro. 105 p.
- Gabarrón, M., Babur, O., Soriano-Disla, J.M., Faz, A. y Acosta, J.A. (2018). *Chemosphere* 209, 277-285.
- Lin, Z. y Kvarfort, U. (1996). *Waste Management* 16 (8), 671-681.
- Mateo, E., Biel, C., Fanlo, I. y Subías, I. (2007). *Macla* 7, 108.
- Pueyo Anchuela, O., Revuelto, C., Ramajo, J., Bartolomé, J.I., Arce, M., López, P.L., Gracia, J., Blecua, A., Moncayola, J.A., Poció, A., Mihi, E., Sánchez, J., Franco, M., Blas, A., Gil, H. y Jiménez, G. (2018). *Viviendo en... La Almozara – Contexto geológico y ambiental*. D.L.: Z 1810.2018. 16 p.
- Romero Díaz, A. y García Fernández, G. (2007). *Revista Murciana de Antropología* 14, 77-96.