



UNIVERSIDADE DA CORUÑA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA  
Campus da Zapateira s/n. 15071 A Coruña. España. Telf. 981167000. Fax 981167065



## MODELIZACIÓN GEOQUÍMICA DE LOS SERRINES DE GRANITO

Memoria presentada por  
**Ana M<sup>a</sup> Vázquez González**  
Para optar al  
**Grado de Doctora en Química**  
A Coruña, Diciembre 2005



**UNIVERSIDADE DA CORUÑA**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA**  
**Campus da Zapateira s/n. 15071 A Coruña. España. Telf. 981167000. Fax 981167065**

**Dra. Dña. SOLEDAD MUNIATEGUI LORENZO**, Catedrática y Directora del Departamento de Química Analítica de la Universidad de A Coruña,

**AUTORIZA** a Dña. ANA M<sup>a</sup> VÁZQUEZ GONZÁLEZ a presentar el trabajo titulado "MODELIZACIÓN GEOQUÍMICA DE LOS SERRINES DE GRANITO" para optar al grado de Doctora en Química.

A Coruña, Diciembre de 2005

Dra. Dña. Soledad Muniategui Lorenzo



**UNIVERSIDADE DA CORUÑA**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA**  
Campus da Zapateira s/n. 15071 A Coruña. España. Telf. 981167000. Fax 981167065

**Dr. D. JORDI DELGADO MARTÍN**, Profesor Titular del Departamento de Tecnología de la Construcción de la Universidad de A Coruña, y la **Dra. Dña. DOLORES ESTHER FERNÁNDEZ FERNÁNDEZ**, Catedrática Emérita de E. U. del Departamento de Química Analítica de la Universidad de A Coruña

#### **CERTIFICAN**

Que la presente Tesis Doctoral titulada “MODELIZACIÓN GEOQUÍMICA DE LOS SERRINES DE GRANITO”, se ha realizado bajo su dirección en el Departamento de Química Analítica de la Universidad de A Coruña.

Y para que así conste, a los efectos oportunos, firman la presente en A Coruña, Diciembre de 2005.

Dra. Dña. Dolores Esther Fernández Fernández

Dr. D Jordi Delgado Martín

## *AGRADECIMIENTOS*

Quiero expresar mi más sincera gratitud a todas y cada una de las personas que, de una manera u otra, han colaborado en la realización de esta tesis:

En primer lugar, al Dr. Jordi Delgado Martín, por brindarme la oportunidad de entrar a formar parte de su grupo de investigación y a su vez codirigirme con ilusión y atención continua e incondicional esta tesis. Sus consejos, dedicación, paciencia, y el interés demostrado a lo largo de estos años han hecho posible que este trabajo se vea hoy finalizado. Su apoyo en todo momento me han hecho seguir con verdadera confianza todos los pasos en el desarrollo de esta tesis. Desde aquí quiero hacerle patente mi más sincero agradecimiento.

Quiero agradecer de una forma muy especial a Dña. Dolores Esther Fernández Fernández, Catedrática Emérita de Escuela Universitaria y codirectora de esta tesis, sin cuyo ánimo, apoyo y ayuda incondicional, a lo largo de todos estos años, esta tesis no habría empezado. Gracias a ella, hoy es una realidad.

Al departamento de Química Analítica por permitirme realizar este trabajo y en particular a su directora, la Dra. Soledad Muniategui Lorenzo, cuya dedicación y preocupación me ha dado la tranquilidad necesaria para afrontar las últimas etapas de la tesis.

Al Dr. Ricardo Juncosa, su constante apoyo y ayuda prestada en el desarrollo de los modelos de flujo ha sido un paso muy importante para poder seguir adelante con este trabajo. Siempre le agradeceré el tiempo que me ha dedicado, y en hacerme pasar muy buenos ratos que también son necesarios en este largo camino.

A la Xunta de Galicia y al Ministerio de Ciencia y Tecnología y a la Fundación Arao por la concesión de distintos proyectos que han financiado esta investigación: (REN 2001-0832-C02-01/Tecno con cargo a los Fondos Europeos para el Desarrollo Regional (FEDER); BIA-2005-07916-C0) y PGIDTO 2 PXICI620IPN).

A la E.T.S. de Ingenieros de Caminos Canales y Puertos de la Universidad de La Coruña donde he tenido un lugar donde llevar a cabo el desarrollo y redacción de esta tesis. A los miembros del laboratorio de Ingeniería Sanitaria y Ambiental y en particular al Dr. Joaquín Suárez, al Dr. Alfredo Jácome y también a Judith Molina por haberme facilitado los equipos y el material necesario para realizar diferentes ensayos, así como por la ayuda ofrecida en todo momento.

También quiero dar mi más sincero agradecimiento al catedrático Fernando Martínez Abella por haberse preocupado por mi bienestar y tranquilidad en esta Escuela.

Mi gratitud a la Asociación Galega de Graniteiros y, en particular, a las empresas que nos han proporcionado el material necesario: Graninter, Gramol y Recsa. Así mismo, quiero agradecer a D. Jesús Herránz Areal, D. Gumersindo Alonso Gestoso y D. José Ángel Lorenzo Ramírez su capacidad personal para impulsar el proyecto.

A la colaboración prestada por los Servicios Xerais de Apoio a la Investigación de la Universidad de A Coruña.

Al Instituto Universitario de Geología "Isidro Parga Condal" de la UDC y, en especial, al catedrático Juan Ramón Vidal Romaní por el apoyo e interés mostrado.

A Victor Barrientos, por su ayuda en el desarrollo de esta tesis, por saber escucharme cuando lo he necesitado y por intentar animarme siempre.

A Diego Carro, sus conocimientos de informática han sido de gran ayuda para darle forma a este trabajo.

Quiero dar las gracias de una forma muy especial a mis padres y a mi hermano que me han apoyado y animado en los momentos más difíciles de este largo trayecto. Su sacrificio, preocupación y atención constante por mi han sido muy importantes para poder llegar hasta donde estoy.

A Martita, que con su tierna sonrisa consigue hacerme olvidar los ratos difíciles. A Currus y a Jorge, por darme la oportunidad de poder disfrutar de su alegría. Y sobre todo por no dudar en estar a mi lado en cualquier momento que los he necesitado.

También quiero agradecer la compañía de muy buenos amigos: A mi supercompi, con el que he compartido muy buenos momentos y quien me ha animado a seguir adelante. A Belén, han sido muchas las horas que hemos compartido, buenos y malos momentos, y siempre has estado a mi lado. A Gemma y a Pablo, porque sé que puedo contar con vosotros. A "las niñas", gracias por estar ahí cuando os he necesitado.

No quiero dejar de recordar, a muchas personas, compañeros de la sala de becarios y amigos que de forma anónima han sido importantes colaboradores en la realización del presente trabajo.

Gracias

*A mis padres*

# ÍNDICE

RESUMEN

RESUME

ABSTRACT

## 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes	1.4
1.2 Los serrines de granito como residuo	1.6
1.2.1 Contexto normativo	1.7
1.3 Origen de los serrines de granito	1.9
1.4 La industria del granito ornamental	1.14
1.4.1 Tipos de granito ornamental	1.14
1.4.2 Yacimientos de granito en Galicia. Yacimientos en la provincia de Pontevedra	1.15

## 2. OBJETIVOS Y METODOLOGÍA

2.1 Objetivos	2.1
2.2 Metodología	2.2

## 3. TÉCNICAS

3.1 Técnicas de campo	3.1
3.2 Técnicas de laboratorio	3.4
3.3 Mineralogía	3.6
3.4 Morfología y morfometría	3.6
3.4.1 Granulometría	3.6
3.4.2 Superficie específica	3.7
3.5 Análisis térmico diferencial, termogravimetría + IR	3.7
3.6 Composición química: elementos mayores y traza	3.8
3.7 Contenido en carbono y materia orgánica	3.9
3.8 Ensayos de lixiviación estática	3.9

---

3.9 Recuperación de material magnético	3.10
3.10 Curva de retención	3.10
3.11 Caracterización geotécnica	3.13
<b>4. CARACTERIZACION GEOQUIMICA DE LOS SERRINES DE GRANITO</b>	
4.1 Descripción del material	4.1
4.2 Mineralogía	4.3
4.3 Morfología y morfometría	4.6
4.3.1 Superficie específica	4.11
4.4 Análisis Térmico Diferencial, Termogravimetría + IR	4.13
4.5 Composición química: elementos mayores y trazas	4.16
4.6 Contenido en carbono y materia orgánica	4.20
4.7 Ensayos de lixiviación estática	4.20
4.8 Comparación de los resultados de lixiviación con lo establecido en el R.D. 1481/2001	4.28
4.9 Curva de retención	4.31
4.10 Composición química de granallas	4.35
4.11 Caracterización geotecnica	4.36
<b>5. CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DEL SONDEO DE O CERQUIDO</b>	
5.1. Mineralogía	5.1
5.2 Recuperación de material magnético	5.2
5.3 Morfología- superficie específica	5.3
5.4. ATD/TG/FTIR	5.4
5.5. Composición química: elementos mayores y trazas	5.6
5.6 Contenido en carbono y materia orgánica	5.15
5.7. Ensayos de lixiviación estática	5.16
5.8 Comparación de los resultados de lixiviación con lo establecido en el R.D. 1481/2001	5.30
<b>6. COMPORTAMIENTO GEOQUÍMICO DE LOS SERRINES DE GRANITO</b>	
6.1 Descripción de procesos básicos	6.1



---

6.1.1. Sistema Ca-CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	6.1
6.1.2. Otros componentes	6.11
6.2 Origen de la salinidad de las aguas de recirculación	6.30
7. APLICACIÓN DE LOS SERRINES EN BARRERAS DE IMPERMEABILIZACIÓN	
7.1 Barreras de impermeabilización y sellado	7.1
7.1.1 Modelo conceptual	7.4
7.1.1.1 Modelo Hidrológico	7.5
7.1.1.2 Modelo de flujo y transporte reactivo no isoterma	7.7
7.1.2 Modelo numérico	7.8
7.1.2.1 Modelo hidrológico	7.9
7.1.2.2. Modelo termohidrodinámico y de transporte de solutos	7.12
7.1.2.3 Modelo geoquímico	7.35
7.2. ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD	7.65
7.2.1 Modelo hidrológico	7.65
7.2.2 Modelo termohidrodinámico	7.66
7.2.2.1. Modelo unidimensional monofásico no isoterma	7.71
7.2.2.2. Modelo bidimensional multifásico isoterma	7.80
8. CONCLUSIONES y FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN	
8.1 CONCLUSIONES	8.1
8.1.1 SOBRE LA CARACTERIZACIÓN	8.1
8.1.2. SOBRE LA MODELIZACIÓN	8.3
8.2 FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACIÓN	8.4
BIBLIOGRAFIA	
INDICE DE FIGURAS y TABLAS	

## *RESUMEN*

La industria de la piedra natural y, en particular, la del granito constituye uno de los pilares de la economía gallega. En el próximo decenio sus expectativas de crecimiento son muy halagüeñas. Sin embargo, esa tendencia al crecimiento se produce en un entorno comercial marcadamente competitivo y en un marco legislativo medioambiental cada vez más exigente. De ese modo, se puede prever que el aumento en la producción de granito elaborado lleva indisolublemente aparejado el aumento en la producción de serrines (materiales finos resultantes de los procesos de corte y elaboración de granitos ornamentales). Por ello, alcanzar un equilibrio sostenible entre la actividad comercial del sector y la preservación del medio ambiente, de acuerdo con las más estrictas normativas europeas, constituye un objetivo fundamental en estos momentos. Dicho equilibrio pasa por un compromiso sólido entre un sector productor socialmente comprometido y una Administración garante de la legalidad y estimuladora de las mejores prácticas medioambientales.

En relación con el análisis del problema de los serrines de granito se pueden plantearse distintas aproximaciones. Este estudio trata de responder a tres de las expectativas básicas que el sector granitero ha planteado. Dichas cuestiones poseen un interés particular también para la Administración:

- Clasificación y caracterización de los serrines como tipo de residuos y cómo esto afecta a su clasificación ( inerte/ no inerte ) de modo más específico:
  - ❖ Influencia en el pH del agua del eventual medio receptor
  - ❖ Determinación del potencial contaminante que pudieran presentar estos materiales, de acuerdo con el contenido de metales y otros contaminantes de los serrines, su movilidad relativa y su origen (la propia roca o los distintos elementos del ciclo productivo).
- La identificación de propiedades intrínsecas en los serrines de modo que, a partir de ellos, sea posible obtener de ellos algún provecho económico o, al menos, una mejor integración en el ciclo productivo de la piedra natural.

- La identificación y estudio de aplicaciones viables desde el punto de vista técnico y económico que permitan una valorización de estos residuos, transformándolos en subproductos del proceso de corte de la piedra.

El trabajo se ha desarrollado en dos etapas: A) caracterización del material y B) búsqueda de aplicaciones. En esta segunda etapa nos hemos centrado en una en concreto: su uso como material para el sellado e impermeabilización de vertederos.

Las muestras de serrín de granito han sido objeto de una exhaustiva caracterización y análisis. Esto ha abarcado aspectos químicos, mineralógicos, geotécnicos e hidrodinámicos. Se tomaron muestras de serrín de granito, granalla de acero y de la cal empleada en el proceso de corte así como del agua de abastecimiento del circuito de telares y del sistema de recirculación y resuspensión de fangos a modo de resumen del ciclo productivo completo. La mayor parte de las muestras fueron seleccionadas de un único centro de labor: el relacionado con la producción de la muestra denominada M1 y que, dentro del contexto de la Comarca de O Porriño, es la principal productora de serrines. Asimismo se consideró de interés el realizar análisis químicos de la litología tipo de la comarca, el granito "*Rosa Porriño*".

También se llevó a cabo un estudio para determinar la longevidad/durabilidad del serrín de granito en condiciones de exposición natural. Dicho estudio se realizó en un vertedero controlado de serrines próximo a la localidad de O Porriño y en él se analizó en profundidad una columna de materiales correspondiente al testigo de un sondeo realizado en el mismo y con más de 17 metros de longitud. Estos materiales son el resultado de la acumulación de serrines a lo largo de un periodo de tiempo cercano a los 8 años. Se han empleado diversas técnicas normativas para la caracterización del material para todas las muestras. Se realizó la identificación de la mineralogía, morfología y morfometría del material, así como también se han llevado a cabo análisis para el estudio de la composición química en la fase sólida y también en la fase acuosa del material a través de ensayos de lixiviación estática.

A lo largo de esta memoria se presentan los resultados obtenidos de esta caracterización, centrándose en los aspectos de índole geoquímica así como en la evaluación de su comportamiento hidrodinámico. A tenor del volumen de serrines de granito anualmente generado en la comarca de O Porriño, es necesario buscar aplicaciones que requieran al mismo tiempo grandes volúmenes de material y

pequeñas distancias de transporte (criterio de sostenibilidad ). De ese modo, esta investigación se ha centrado en la aplicación de los mismos como barrera de impermeabilización y/o sellado de vertedero.

El estudio del material para este fin se realizó a través de múltiples ejercicios de modelización: hidráulico, hidrodinámicos (de flujo monofásico y de flujo multifásico) y geoquímico.

A continuación se presenta un breve resumen de los principales resultados obtenidos en nuestro trabajo.

### **1) Resultados de la caracterización básica**

Los serrines de granito son un material de composición granítica, tamaño de grano fino, con baja plasticidad y sin tendencia a la expansividad. La mineralogía de los serrines está constituida mayoritariamente por cuarzo, microclina, plagioclasa, biotita, moscovita y clorita así como otros minerales secundarios, formados durante el secado y carbonatación de los serrines (calcita) o bien como producto de la oxidación de la granalla y virutas de fleje (green rust).

La superficie específica BET de los serrines es significativamente inferior a la observada en materiales naturales de igual tamaño de grano. En realidad, los serrines están constituidos por partículas minerales que, en su mayoría, no pertenecen a los minerales de la arcilla. Ello implica importantes diferencias en cuanto al comportamiento que cabría esperar atendiendo solo a su distribución granulométrica.

La exposición al aire de los serrines en capas delgadas húmedas puede conducir a la oxidación de la granalla que contiene y dar lugar al desarrollo de costras de oxidación (*hardpans*). Cuando éstas se forman dentro de los propios serrines, pueden mejorar su resistencia puesto que presentan mayor cohesión y su rugosidad superficial es muy alta. Estas costras contribuyen a impermeabilizar la superficie, limitando la infiltración de agua y mejorando la resistencia a la erosión de los serrines expuestos en taludes por acción de la escorrentía superficial. Asimismo, los oxihidróxidos de Fe son eficaces sumideros de metales y otros contaminantes

La curva de retención de los serrines de granito es compatible con la comúnmente observada para materiales de granulometría tipo limo.

## **2) Resultados relativos al potencial contaminante de los serrines de granito**

Aun considerando que los serrines de granito proceden de distintos tipos litológicos, vale la pena tomar nota de que la propia roca, por su composición intrínseca, contribuye a la concentración de metales potencialmente lixiviables de los serrines y, por tanto, no todos ellos serán el resultado de aportes antrópicos a través de los distintos elementos del ciclo productivo (flejes, granalla, cal y agua). No obstante, pese a que la roca contribuya al balance total de metales de los serrines, no es igual la facilidad con que éstos pueden ser lixiviados de modo que el cambio en la matriz física (roca que se transforma en polvo mineral) podría favorecer, a priori, su movilización.

Desde el punto de vista de la agresividad de las aguas resultantes de la interacción con serrines de granito, puede decirse que los contenidos asociados a cada una de las especies consideradas están muy por debajo del grado de agresividad débil, tal y como ha sido definido por la Instrucción de Hormigón Estructural, EHE.

Asimismo, todos los lixiviados obtenidos manifiestan un riesgo por salinización bajo o nulo por la mezcla de las aguas de percolación con las aguas subterráneas locales que no afectarán significativamente su calidad.

La baja alcalinidad de los lixiviados, producto de la interacción de aguas naturales con serrines de granito, no constituye un problema ambiental grave aun presentando valores de pH muy básicos. Ello es así porque el contenido de carbonatos de la mayor parte de las aguas naturales es más elevado que el de los lixiviados de serrines de granito (cuya alcalinidad está asociada a hidroxilos), lo cual le confiere una mejor capacidad reguladora (tamponadora) de su pH.

En relación a la contaminación por metales, la presencia de oxihidróxidos de Fe entre la mineralogía de los serrines de granito favorece la atenuación de la eventual contaminación por metales originada en ellos y ejerce un papel importante sobre la calidad de las aguas cuando éstas incorporen contaminantes susceptibles de reducción electroquímica. (p. ej. nitritos). Esto da pie a pensar que podrían constituir un material adecuado en el diseño de barreras reactivas.

En esa misma línea, de acuerdo con las condiciones de pH medidas en los serrines así como las de potencial redox impuesta por la existencia de

partículas de acero parcialmente oxidada a hidróxidos de Fe, cabe esperar que la práctica totalidad del Cr (uno de los metales que, en un principio, es objeto de especial preocupación) de las aguas de los serrines de granito sea  $\text{Cr}^{+3}$ , es decir, no tóxico. Además, las especies de Cr reducidas son susceptibles de coprecipitar junto con oxihidróxidos de Fe y una amplia gama de metales, lo cual limita el ya de por sí limitado potencial contaminante de los serrines.

### **3) Resultados relativos a los ensayos “in situ”: Sondeo de O Cerquido**

Las conclusiones de este estudio permiten establecer que, dentro del ámbito temporal de una década, los serrines de granito, en condiciones de almacenamiento natural, no experimentan modificaciones significativas en sus propiedades y/o comportamiento.

Se ha observado una marcada estratificación en el relleno. A lo largo de la caracterización del material en el sondeo realizado, se han diferenciado dos capas, una por encima de los 7 metros y otra por debajo. La composición química manifiesta cambios destacados a esa profundidad. Esta estratificación puede deberse a diferentes métodos seguidos en el proceso de corte de los serrines a lo largo de los años.

Nuestro trabajo ha contribuido a la inclusión de los serrines de granito en la categoría de residuos inertes según la Instrucción Técnica de Residuos ITR/01.0/04, de la Consellería de Medio Ambiente de la Xunta de Galicia. Dicha instrucción, de acuerdo con lo establecido en el artículo 3º de la Directiva 1999/31/CE, relativa al vertido de residuos permite, entre otros, *“la utilización de residuos inertes adecuados en obras de restauración/acondicionamiento y colmatación, o con fines de construcción, en vertederos”*.

### **4) Resultados relativos a aplicaciones prácticas en ingeniería civil**

Los valores de permeabilidad obtenidos permiten establecer que, una vez efectuada una adecuada compactación, los serrines de granito son idóneos para la función de capas de protección y sellado o recubrimiento de vertederos, de acuerdo con lo establecido por el RD 1481/2001, de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero.

Por lo que se refiere a los modelos hidrológico, hidrodinámico y geoquímico realizados, se ha concluido:

La importancia de considerar un modelo hidrológico para el cálculo de la cantidad de agua de lluvia que entra en la barrera como recarga, ya que de toda el agua que cae en forma de precipitación sólo un determinado porcentaje llega a la barrera como agua de recarga.

Para estudiar la importancia de la función de tiempo considerada para la recarga que entra en el sistema, se ha realizado un análisis de sensibilidad a la variación de la recarga observándose que los resultados son prácticamente iguales, siendo un poco mayor cuando no se considera una función de tiempo para la entrada de la recarga en el sistema.

Los modelos de flujo monofásico y multifásico aportan información sobre el grado de saturación alcanzado en la barrera transcurrido un periodo de tiempo determinando así como del caudal que llegará a la barrera transcurrido ese tiempo. Los resultados obtenidos con los modelos constatan que, con una conductividad hidráulica de ( $K = 10^{-9}$  m/s), la barrera no llega a saturarse transcurrido un periodo de tiempo de 30 años. Se ha estudiado la importancia de considerar valores de permeabilidad realistas en un rango de  $10^{-7}$  y  $10^{-9}$  m/s. Cuando el valor de la permeabilidad es alto ( $10^{-7}$  m/s) se observa que se alcanza rápidamente el régimen estacionario, lo cual se traduce en valores del gradiente de succión bajos al ser la permeabilidad muy alta. Por el contrario, con el valor de permeabilidad más bajo ( $10^{-9}$  m/s), el gradiente aumenta.

Con el modelo de flujo multifásico no isoterma se ha pretendido evaluar la influencia del gas y del vapor generado en la barrera. De los resultados obtenidos se observa la influencia positiva en el grado de saturación del proceso de evaporación.

De acuerdo con el modelo, pueden tener importancia la precipitación en la superficie de la barrera de ciertas fases minerales de metales traza, tal y como es el caso del Ni (Millerita) y Mo (Powellita). Asimismo el modelo predice la formación de un encostramiento superficial de oxihidróxidos de Fe a modo de *hardpans*.

Del modelo de transporte reactivo puede concluirse que el sistema geoquímica conformado por los serrines de granito es capaz de controlar de forma eficaz la composición del sistema dentro del ámbito y temporal de los 30 años. Ello es de interés en relación con el diseño y precisión del rendimiento de la susodicha barrera.

Este trabajo permite aportar futuras líneas de trabajo, pasando a una escala mayor de ejecución de proyecto de construcción piloto.

## *RESUMO*

A industria da pedra natural e, en particular, a do granito, constitúe un dos pilares da economía galega. No próximo decenio as súas expectativas de desenrolo son moi halagüeñas. Nembargantes, esa tendencia ó crecemento prodúcese nun entorno comercial marcadamente competitivo e nun marco lexislativo medioambiental cada vez máis exixente. Dese modo, pódese prever que o aumento na produción do granito elaborado leva indisolublemente aparelado un aumento na produción dos serríns (materiais finos resultantes dos procesos de corte e elaboración dos granitos ornamentais). Por iso, alcanza-lo equilibrio sostenible entre a actividade comercial do sector e a preservación do medio ambiente, de acordo coas máis estrictas normativas europeas, constitúe un obxectivo fundamental nestes intreos. Dito equilibrio pasa polo compromiso sólido entre un sector produtor socialmente comprometido e unha Administración garante da legalidade e estimuladora das mellores prácticas medioambientais.

En relación coa análise do problema dos serríns de granito pódense prantexar distintas aproximacións. Este estudo trata de responder ás tres das expectativas básicas que o sector graniteiro plantexou. Ditas cuestións posúen un interese particular tamén para a Administración:

- Clasificación e caracterización dos serríns como tipo de residuos e cómo isto afecta á súa clasificación (inerte/ non inerte ) de modo máis específico:
  - Influencia no pH da auga do eventual medio receptor
  - Determinación do potencial contaminante que poideran presentar istos materiais, de acordo co contido de metais e outros contaminantes dos serríns, a súa mobilidade relativa e a súa orixe (a propia roca ou os distintos elementos do ciclo productivo).
  
- A identificación das propiedades intrínsecas nos serríns de modo que, a partir de eles, sexa posible obter un proveito económico ou, ó menos, unha mellor integración no ciclo productivo da pedra natural.



□ A identificación e o estudo das aplicacións viables dende o punto de vista técnico e económico que permitan unha valorización destes residuos, transformándoos en subproductos do proceso do corte da pedra.

O traballo desenrolouse en dúas etapas: A) caracterización do material e B) búsqueda de aplicacións. Nesta segunda etapa centrámonos nunha concreta: o seu uso como material para o sellado e impermeabilización dos vertedeiros.

As mostras do serrín de granito foron obxecto dunha exhaustiva caracterización e análise. Isto abarcou aspectos químicos, mineralóxicos, xeotécnicos e hidrodinámicos. Tomáronse mostras de serrín de granito, granalla de acero e da cal empleada no proceso de corte así como da auga de abastecimento do circuito de telares e do sistema de recirculación e resuspensión de fangos a modo de resume do ciclo productivo completo. A meirande parte das mostras foron seleccionadas dun único centro da labor: o relacionado coa produción da mostra denominada M1 e que, dentro do contexto da Comarca de O Porriño, é a principal productora de serríns. Asimesmo considerouse de interés o realiza-los análises químicos da litoloxía tipo da comarca, o granito "*Rosa Porriño*".

Tamén levouse a cabo un estudio para determina- la lonxevidade/durabilidade do serrín do granito en condicións de exposición natural. Dito estudio realizouse nun vertedeiro controlado de serríns preto da localidade de O Porriño e nel analizouse en profundidade unha columna de materiais correspondente ó testigo dun sondeo realizado no mesmo e con máis de 17 metros de lonxitude. Estes materiais son o resultado da acumulación de serríns ó longo dun período de tempo preto ós 8 anos. Empleáronse diversas técnicas normativas para a caracterización do material para tódalas mostras. Realizouse a identificación da mineraloxía, morfoloxía e morfometría do material, así como tamén se levaron a cabo análise para o estudio da composición química na fase sólida e tamén na fase acuosa do material a través dos ensaios de lixiviación estática.

Ó longo desta memoria preséntanse os resultados obtidos da caracterización, centrándose nos aspectos xeoquímicos así como na avaliación do seu comportamento hidrodinámico. A tenor do volumen dos serríns do granito anualmente xenerado na comarca de O Porriño, é necesario busca-las aplicacións que requiran ó mesmo tempo grandes volumenes do material e pequenas distancias de transporte (criterio de sostenibilidade ). Dese modo, esta investigación

centrouse na aplicación dos mesmos como barreira de impermeabilización e/o sellado do vertedeiro.

O estudo do material para este fin realizouse a través de múltiples exercicios de modelización: hidráulico, hidrodinámicos (de fluxo monofásico e de fluxo multifásico) e xeoquímico.

A continuación preséntase unha breve resume dos principais resultados obtidos no noso traballo.

### **1) Resultados da caracterización básica**

Os serríns de granito son un material de composición granítica, tamaño de grao fino, con baixa plasticidade e sen tendencia á expansividade. A mineraloxía dos serríns está constituída maioritariamente polo cuarzo, microclina, plaxioclasa, biotita, moscovita e clorita así como outros minerais secundarios, formados durante o secado e a carbonatación dos serríns (calcita) ou ben como produto da oxidación da granalla e virutas de flexe (green rust).

A superficie específica BET dos serríns é significativamente inferior á observada nos materiais naturais de igual tamaño de grao. En realidade, os serríns están compostos polas partículas minerais que, na súa maioría, non pertencen ós minerais da arcilla. Isto implica importantes diferencias no comportamento que cabría esperar atendendo só á súa distribución granulométrica.

A exposición ó aire dos serríns en capas delgadas húmidas pode conducir á oxidación da granalla que contén e dar lugar ó desenrolo das costras de oxidación (*hardpans*). Cando éstas se forman dentro dos propios serríns, poden mellorar a súa resistencia posto que presentan maior cohesión e a súa rugosidade superficial é moi alta. Estas costras contribúen a impermeabiliza-la superficie, limitando a infiltración da auga e mellorando a súa resistencia á erosión dos serríns expostos nos taludes pola acción da escorrentía superficial. Asimesmo, os oxihidróxidos de Fe son eficaces sumideros dos metais e outros contaminantes

A curva de retención dos serríns do granito é compatible coa comúnmente observada para materiais de granulometría tipo limo.

### **2) Resultados relativos ó potencial contaminante dos serríns de granito**

Aun considerando que os serríns de granito proceden de distintos tipos litolóxicos, vale a pena toma-la nota de que a propia roca, pola súa composición

intrínseca, contribúe á concentración de metais potencialmente lixiviados dos serríns e, polo tanto, non todos eles serán o resultado dos aportes antrópicos a través dos distintos elementos do ciclo productivo (feses, granalla, cal e auga). Non obstante, pese a que a roca contribúa ó balance total dos metais dos serríns, non é igual a facilidade con que éstos poden ser lixiviados de modo que o cambio na matriz física (roca que se transforma no polvo mineral) podría favorecer, a priori, a súa mobilización.

Dende o punto de vista da agresividade das augas resultantes da interacción cós serríns de granito, pode decirse cós contidos asociados a cada unha das especies consideradas están moi por embaixo do grao de agresividade débil, tal e como foi definido pola Instrucción de Hormigón Estructural, EHE.

Asemesmo, tódolos lixiviados obtidos manifestan un risco pola salinización baixa ou nula pola mestura das augas de percolación coas augas subterráneas locais que non afectarán significativamente a súa calidade.

A baixa alcalinidade dos lixiviados, produto da interacción das augas naturais cós serríns do granito, non constiúe un problema ambiental grave aínda que presenten valores de pH moi básicos. Isto é así porque o contido dos carbonatos da maior parte das augas naturais é máis elevada que o dos lixiviados dos serríns do granito (a súa alcalinidade está asociada ós hidroxilos), o cal lle confere una mellor capacidade reguladora (tamponadora) do seu pH.

No que se refere á contaminación por metais, a presenza de oxihidróxidos de Fe entre a mineraloxía dos serríns do granito favorece a atenuación da eventual contaminación polos metais orixinada neles e exerce un papel importante sobre a calidade das augas cuando éstas incorporen contaminantes susceptibles da redución electroquímica. (p. ex. nitritos). Isto dá pé a pensar que poderían constituir un material adecuado no deseño das barreiras reactivas.

Nesa mesma liña, de acordo coas condicións de pH medidas nos serríns así como as do potencial redox imposta pola existencia de partículas de aceiro parcialmente oxidada a hidróxidos de Fe, cabe esperar que a práctica totalidade do Cr (un dos metais que, nun principio, é obxecto de especial preocupación) das augas dos serríns de granito sexa  $\text{Cr}^{+3}$ , é dicir, non tóxico. Ademais, as especies de Cr reducidas son susceptibles de coprecipitar xunto cós oxihidróxidos de Fe e unha ampla gama de metais, o cal limita o xa de por sí limitado potencial contaminante dos serríns.

### **3) Resultados relativos ós ensaios “in situ”: Sondeo de O Cerquido**

As conclusións deste estudio permiten establecer que, dentro do ámbito temporal de unha década, os serríns de granito, en condicións de almacenamiento natural, non experimentan modificacións significativas nas súas propiedades e/o comportamento.

Observouse unha marcada estratificación no recheo. Ó longo da caracterización do material no sondeo realizado, diferenciáronse dúas capas, unha por riba dos 7 metros e outra por baixo. A composición química manifesta cambios destacados nesa profundidade. Esta estratificación pódese deber a diferentes métodos seguidos no proceso de corte dos serríns ó longo dos anos.

O noso traballo contribuiu á inclusión dos serríns de granito na categoría dos residuos inertes según a Instrucción Técnica de Residuos ITR/01.0/04, da Consellería de Medio Ambiente da Xunta de Galicia. Dita instrucción, de acordo có establecido no artigo 3º da Directiva 1999/31/CE, relativa ó vertido de residuos permite, entre outros, *“a utilización dos residuos inertes adecuados en obras de restauración/acondicionamiento e colmatación, ou con fins de construción, en vertedeiros”*.

### **4) Resultados relativos ás aplicacións prácticas na enxeñería civil**

Os valores da permeabilidade obtidos permiten establecer que, unha vez efectuada unha adecuada compactación, os serríns do granito son idóneos para a función das capas de protección e sellado ou recubrimento de vertedeiros, de acordo có establecido polo RD 1481/2001, do 27 de decembro, polo que se regula a eliminación dos residuos mediante depósito nos vertedeiros.

Polo que se refire ós modeoshidrolóxico, hidrodinámico e xeoquímico realizados, concluíuse:

A importancia de consideraren un modelo hidrolóxico para o cálculo da cantidade de auga da choiva que entra na barreira como recarga, xa que de toda a auga que cae en forma de precipitación só un determinado porcentaxe chega á barreira como auga de recarga.

Para estudia-la importancia da función do tempo considerada para a recarga que entra no sistema, realizouse unha análise de sensibilidade á variación da recarga observándose que os resultados son practicamente iguais, sendo un pouco maior cando non se considera unha función de tempo para a entrada da recarga no sistema.

Os modelos de fluxo monofásico e multifásico aportan información sobor do grao de saturación alcanzado na barreira transcurrido un periodo de tempo determinando así como do caudal que chegará á barreira transcurrido ese tempo. Os resultados obtidos cós modelos constatan que, cunha conductividade hidráulica de ( $K = 10^{-9}$  m/s), a barreira non chega a saturarse transcurrido un periodo de tempo de 30 anos. Estudiouse a importancia de considera-los valores da permeabilidade realistas nun rango de  $10^{-7}$  e  $10^{-9}$  m/s. Cando o valor da permeabilidade é alto ( $10^{-7}$  m/s) obsérvase que se alcanza rápidamente o réximen estacionario, o cal tradúcese en valores do gradinte de succión baixo ó seren a permeabilidade moi alta. Pola contra, có valor de permeabilidade máis baixo ( $10^{-9}$  m/s), o gradiente aumenta.

Có modelo de fluxo multifásico non isotermo pretendeuse evalua-la influencia do gas e do vapor xenerado na barreira. Dos resultados obtidos observase a influencia positiva no grao de saturación do proceso da evaporación.

De acordo có modelo, poden teren importancia a precipitación na superficie da barreira de certas fases minerais de metais traza, tal e como é o caso do Ni (Millerita) e Mo (Powellita ). Asimesmo o modelo predice a formación dun encostramento superficial dos oxihidróxidos de Fe a modo de *hardpans*.

Do modelo de transporte reactivo pode concluirse que o sistema xeoquímico conformado polos serríns do granito é capaz de controlar de forma eficaz a composición do sistema dentro do ámbito temporal dos 30 anos. Elo é de interese en relación có diseño e precisión do rendimento da susodita barreira.

Este traballo permite aporta-las futuras liñas de traballo, pasando a unha escala maior de execución do proxecto de construción piloto.

## ***ABSTRACT***

Dimension stone industry is one of the leading economic potentials of Galicia. This autonomous community in the NW of Spain is the largest ornamental granite producer of the country and their products (elaborated or raw materials) are renowned worldwide. Most of the dimension stone activity in Galicia is concentrated in a series of workshops around the town of Porriño. This locality is also famous by the quarries of a pink monzogranite marketed with the name of Rosa Porriño. Workshops are labor centers where rock blocks coming either from local or world wide quarries are elaborated before their commercialization. The elaboration of dimension stone typically includes mechanical processes like sawing of size normalized rock blocks, polishing of the sawed slabs and a number of finishing operations addressed to change the surficial appearance of the rock and/or to improve selected properties (for instance, slipperiness). Because the frictional nature of all these operations, each one of them produce variable amounts of dusty material (granite fines) whose environmental impact needs to be addressed. Only in the Porriño area, the current generation of granite fines adds up to about 3.5\_105 m<sup>3</sup>/year. The main volume of the granite fines are produced in the sawing processes. This operation is done with large gang saws where a single rock block is eroded by the action of steel blades mounted in a heavy frame which is moved back and forth at high speed by a transmission mechanism. To enhance the erosion of the rock and to improve sawing rates, water is circulated over the block in a closed circuit. The function of water is to refrigerate the blades and to remove the fines created. Water also carries a load of steel grit and, in order to keep the grit in suspension, the viscosity of the water is raised with a commercial product marketed as hydrated lime. In order to guarantee the efficiency of the system, from time to time the granite fines and the worn grit carried by the recirculation fluid is separated using a filter press device. Upon separation, two products are produced: a highly alkaline clarified water and a series of cakes made of the finely ground rock, calcite and worn grit and steel blade particles. These cakes usually have a moisture content around 38%. At present, granite fines do not have a defined use and they are considered a mining waste. Therefore, they need to be managed within the context of the applicable EU directives and the corresponding Spanish laws. In relation with the environmental impact of the granite fines produced in the gang saws, there are some contradictory points of view. While producers consider that they are ground natural rock and, thus,

they should be categorized as inert wastes, the regulatory authorities consider them as non-inert (i.e. reactive) according to the results of ruled tests of general application to wastes. In fact, conventional leaching tests (i.e. DIN 38414 or EN 12457) show that the granite fines are alkaline materials producing high pH waters (pH~12). On the other hand, there is a general perception that the weathering of the worn steel grit and blade particles are amenable of transferring some quantities of toxic metals (mainly Cr) to the waste that could endanger the quality of local surface and ground waters. Because the distinction between inert and non-inert wastes has a profound economic impact we have focused our research in developing criteria by which producers and administration can support their perceptions on a well documented basis.

Our study tries to answer at three of the basic expectations that the granite industry sector has outlined. These questions also possess a particular interest for the Administration:

- The classification and characterization of the fines like a type of residuals and how this affects to their classification (inert / not inert) in a more specific way:
- The effect of the granite fines in the pH of water of the eventual receiving environment.
- The determination of the polluting potential that these materials could present, based on the amount of metals and other pollutants of the fines, their relative mobility and their origin (the own rock or the different elements of the productive cycle).
- The identification of intrinsic properties of the fines so that, starting from them, allow obtaining of the fines some economic profit or, at least, a better integration in the productive cycle of the natural (dimension) stone.
- The identification and study of viable applications from the technical and economic points of view that allow an evaluation of these wastes, transforming them in by-products of the process.

Our work has been developed in two stages: A) The characterization of the material and B) search of applications. In this second stage we have focus on their use as a material for the sealing and waterproofing for landfills.

Samples of granite fines have been object of an exhaustive characterization and analysis. This has embraced chemical, mineralogical, geotechnical and hydrodynamic aspects. Samples were taken from granite fines, steel grit and from the lime used in the cut process as well as from the water of supply of the circuit of frames and of the recirculation system and resuspension of sludge, as a summary of the complete productive cycle. Most of the samples were selected from a single work site: the one related with the production of the denominated sample M1 and inside the context of the District of O Porriño, that is the main fines producer. Also it was considered of interest carrying out chemical analysis of the most typical litology of the district: the granite called "Rosa Porriño".

It was also carried out a study to determine the longevity/durability of the granite fine under conditions of natural exposition. This study was carried out in a controlled earth fill of fines next to the town of O Porriño. There, a 17 m cove was recovered and analized in depth. These materials are the result of the fines accumulation along a period of time close to 8 years. Diverse technical normatives have been used for the characterization of the material for all the samples. The identification of the mineralogy, morphology and morfometry of the material were carried out, as well as the analysis for the study of the chemical composition in the solid phase and also in the water phase of the material through of static leaching tests.

The results obtained are presented along this report. According to the volume of granite fines annually generated in the district of O Porriño, it is necessary to look for applications that require large material volumes and short transport distances at the same time (sustainability approach). In that way, this investigation has been focused on the application of the same ones as barrier of waterproof and/or sealed landfills.

The study of the material for this purpose was carried out through multiple modelization exercises: hydraulic, hydrodynamic (of flow monophasic and of flow multiphase) and geochemical.

Now a brief summary of the main results obtained in our work is presented:

- 1) Results of the basic characterization

The granite fine is a material of granitic composition, fine grain size, with low plasticity and without tendency to expand. The mineralogy of the fines is constituted for the most part by quartz, microcline, plagioclase, biotite,



muscovite and chlorite as well as other secondary minerals, formed during the drying and carbonatation of the fines or as a product of the oxidation of the grit and sawing frame chips (green rust).

The BET specific surface of the fines is significantly lower to the one observed in natural materials of same grain size. In fact, the fines are constituted by mineral particles that, in their greater part, do not belong to the clay mineral group. It implies some important differences for the behaviour that would be necessary to wait assisting alone to their grain size distribution.

The exposure to the air of the fines in thin humid layers can lead to the oxidation of the grit that fines contain and it can generate the development of crusts of oxidation (hardpans). When these are formed inside the own fines, they can improve its resistance since they present bigger cohesion and its superficial ruggedness is very high. These crusts contribute to waterproof the surface, limiting the infiltration of water and improving the resistance to the erosion of the fines exposed in banks by action of the overland flow. Also, Fe oxihydroxides are effective sinks of metals and other pollutants.

The curve of retention of the granite fines is compatible with the commonly observed for materials of silt-clay grain size.

## 2) Results related to the polluting potential of the granite fines

Even considering that the granite fines come from different lithological types, it is worthwhile to take note that the own rock, for its intrinsic composition, contributes to the concentration of potentially leached metals of the fines and, therefore, not all of them will be the result of antropic contributions through the different elements of the productive cycle (sawing frames, grit, lime, etc.). Nevertheless, in spite of the fact that the rock contributes to the total balance of metals of the fines, it is not the same the easiness with which these can be leached so than the change in the physical appearance (cohesive rock transformed into a powdered mass) it could favour, its mobilization.

From the point of view of the aggressiveness of waters interacting with granite fines, we can be say that the contents associated to each one of the considered species are well below the degree of weak aggressiveness, so and as it has been defined by Spanish concrete normatives (EHE).

Also, leaching experiments manifest a low or null risk for salinization so the mixture of the percolation waters with the waters underground local won't affect significantly their quality.

The moderated to low alkalinity of the leached product of the interaction of natural waters with granite fines doesn't constitute an environmental problem even it presents very basic pH values. It is this way because the content of carbonates of most of the natural waters is higher than the one of those leached of granite fines whose alkalinity is associated to hydroxides what confers them a higher buffering pH capacity.

In relation with the contamination for metals, the presence of Fe oxihydroxides among the mineralogy of the granite fines favours the attenuation of the eventual contamination for metals and it plays an important role about the quality of the waters when these incorporate pollutants susceptible of electrochemical reduction. (i.e. nitrites). This leads to think that they could be adapted for the design and construction of reactive barriers.

In same line, in accordance with the pH conditions measured in the fines as well as those of redox potential imposed by the existence of steel particles partially oxidized to Fe hydroxides, we expect that the nearly all the Cr (one of the metals that, in a principle, it is object of special interest) of the waters of the granite fines it is Cr<sup>+3</sup>, that is to say, not toxic. Also, the species of reduced Cr are susceptible of co-precipitate with the Fe oxihydroxides together with a wide range of metals, that which already limits the already limited polluting potential of the fines.

### 3) Relative results to the tests "in situ": The borehole of O Cerquido

The conclusions of this study allow settling down that, inside the time frame of one decade, the granite fines, under conditions of natural storage, doesn't experience significant modifications in their properties and/or behaviour.

A clear stratification has been observed in the earth fill. Along the characterization of the material, two layers have recognized, one above the 7 meters and another below that depth. The chemical composition features outstanding changes to that depth. This stratification can be due to different methods taken in the process of cutting the fines along the years.

Our work has contributed to the inclusion of the granite fines in the category of inert waste according to the Technical Instruction for wastes ITR/01.0/04, of the Consellería of Medio Ambiente the Xunta of Galicia. This instruction, agreed with that settled down in the article 3<sup>o</sup> of the Directive one 1999/31/CE concerning the waste dump, allows, among others, the use of suitable inert waste in restoration/conditioning and filling works , or with a construction target, in dumps.

#### 4) Results relative to practical applications in civil engineering

The permeability values obtained allow settling down that, once made an appropriate compaction, the granite fines are suitable for the functions of protection and seal layers or cover of landfills, in accordance with that settled down by the RD 1481/2001, of December 27, for which the elimination of wasters is regulated by means of deposit in landfill.

Regarding the hydrological, hydrodynamic and geochemical models carried out, we can conclude that:

The importance of considering a hydrological model for the calculation of the amount of rain water that enters in the barrier as recharge, since from the water that falls as precipitation only a certain percentage arrives to the barrier like recharge water.

In order to study the importance of the considered time function for the recharge that enters in the system, an analysis of sensitivity has been carried out to the variation of the recharge and it is being observed that the results are practically the same, being a little bigger when it is not considered a function of time for the entrance of the recharge in the system.

The monophasic and multiphase flow models give information on the saturation degree reached in the barrier during a defined period of time, as well as of the flow that will arrive to the barrier when time is over. The obtained results with the models show that, with a hydraulic conductivity of  $K = 10^{-9}$  m/s, the barrier doesn't end up being saturated when a period of 30 years time is spent. The importance of considering realistic permeability values in a range of  $10^{-7}$  to  $10^{-9}$  m/s has been studied. When the value of the permeability is high ( $10^{-7}$  m/s) it is observed that the steady regime is reached quickly, what is translated in low values from the gradient of suction due to the very high permeability. On the contrary, with the lowest permeability value ( $10^{-9}$  m/s), the gradient increases.

With the model of non isotherm multiphase flow the influence of the gas and of the vapor generated in the barrier has been tried to evaluate. Of the obtained results the positive influence in the degree of saturation of the evaporation process is observed.

In accordance with the model, the precipitation in the surface of the barrier of certain mineral phases of metals like it is the case of the Ni (Millerite) and Mo (Powellite) can have importance. Also the model predicts the formation of a superficial crust of Fe oxihydroxides by way of hardpans.

From the model of reactive transport it can be concluded that the geochemical system conformed by the granite fines is able to control in an effective way the composition of the system inside the temporary condition of 30 years. This is interesting in connection with the design and precision of the yield of the aforementioned barrier.

This work allows contributing future work lines, passing to a bigger scale execution of project of construction prototypes

*CAPÍTULO 1*  
*INTRODUCCIÓN*

La industria del granito en España es una de las más importantes del mundo, tanto en producción como en empleo, habiendo experimentado un fuerte impulso en los últimos años. Esto es debido a que la industria no solo ofrece una gran variedad de granitos en cuanto a colores, texturas, etc., sino también una rigurosa política de calidad, tanto de la roca en bruto como del producto elaborado.

El sector de los granitos españoles cuenta en la actualidad con la infraestructura necesaria, tanto en cuanto a reservas, producción de bloque y tecnología de transformación, como para acometer por sí sola la ejecución de cualquier obra por grande que sea, tal y como lo corrobora la presencia de los granitos españoles en los mercados internacionales y en multitud de edificios de las ciudades más importantes del mundo.

En España existen actualmente más de 270 empresas extractoras de granito, y más del doble de empresas transformadoras, siendo Galicia junto con Extremadura y Madrid- Ávila, las zonas productoras más importantes.

La industria de extracción y transformación del granito constituye uno de los pilares básicos de la economía gallega y sus perspectivas de crecimiento en el próximo decenio son muy halagüeñas. Para dar una idea clara de la importancia del sector vale la pena indicar tres datos-clave referidos al año 2003 (AGG, 2004):

- En volumen de exportaciones, el sector de la piedra natural es el 4º en importancia de la Comunidad Autónoma de Galicia (334 M€ en el año 2003)
- Los ingresos por exportaciones de granito elaborado de la provincia de Pontevedra y, singularmente, la Comarca de O Porriño constituye el 91 % del total gallego. A su vez, del total de los ingresos nacionales por exportación de granito elaborado (123.8 M€), el 60% de los mismos son de titularidad gallega (69.2 M€).
- La proporción de la producción de granito en bruto y elaborado en Galicia es de 0.3 a 0.7, es decir, el 70 % de las exportaciones de granito corresponden a piedra elaborada.

De ese modo, el Plan Extratécnico de Desenvolvimento Económico de Galicia 2000-2006 establece que, entre los sectores industriales clave en el desarrollo económico de Galicia se encuentra el de la Piedra Natural.

La mayor parte de las explotaciones graniteras en Galicia se encuentran concentradas en la comarca pontevedresa de O Porriño. En dicha localidad, a partir de los años 60-70, se dio el salto a la fama con la exportación a todo el mundo de la denominación 'Rosa Porriño'. En la actualidad, O Porriño posee en explotación 40 canteras que generan unos 600 empleos directos y, aproximadamente, el 50 % de la producción de granito gallego. En los últimos 40 años, O Porriño se ha consolidado como la zona granitera más importante de España. Las canteras porriñesas abarcan una superficie próxima a las 400 Ha de las que en la actualidad se encuentran en proceso de explotación unas 120 (Figura. 1.1). Recientemente, la Xunta de Galicia ha creado en esta localidad el Centro Tecnológico del Granito y, en un edificio anexo al mismo, estará ubicada en breve la sede de la Federación Gallega del Granito. Esta importante asociación profesional agrupará a la Asociación de Canteiras de Galicia (ACG), la Asociación Galega de Graniteiros (AGG) quien agrupa a las 25 empresas graniteras más importantes de la región, casi todas ellas radicadas en la provincia de Pontevedra. Su actividad principal es la transformación de los bloques de granito en bruto en productos elaborados (pavimentos interiores y exteriores, elementos para fachadas transventiladas, mobiliario urbano...). Las empresas elaboradoras no sólo utilizan el granito que se extrae en las canteras gallegas sino que también importan materia prima de más de 20 países. De ese modo, en el año 2003, las empresas gallegas importaron más de 400.000 Toneladas de granito en bruto, en su mayoría procedente de Portugal, Sudáfrica, Brasil, India, Noruega...y exportan a países como Portugal, Alemania, E.E.U.U, Francia, Turquía... (Figura 1.2).



**FIGURA 1.1.** Vista panorámica de las canteras de granito de O Porriño.

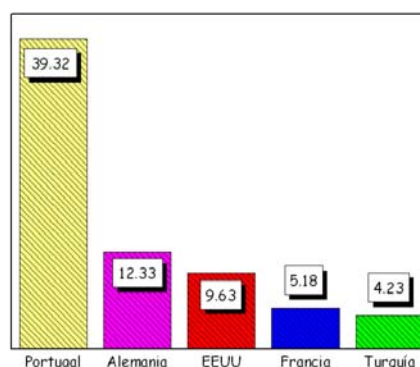
Un aspecto menos conocido de la explotación de rocas ornamentales es el gran volumen de finos generados los cuales, debido a sus características físico-

químicas, plantean problemas de gestión singulares: reactividad y categorización como residuo.

Los métodos de producción tradicional implican una baja generación de estériles (inferior al 2 % del total de la producción). Una parte de ellos, los más gruesos, pueden ser reaprovechados como áridos tras su paso por plantas de machaqueo. Sin embargo, los estériles finos, es decir, aquellos que se producen durante las tareas de corte y pulido de la piedra (“serrines de granito”) no tienen aplicaciones específicas concretas y deben ser gestionados, por tanto, como residuos. El ritmo de producción actual hace que, sólo en el área de O Porriño, se generen más de 300.000 m<sup>3</sup> anuales de serrines. Esta ingente cantidad así como las halagüeñas perspectivas de crecimiento del sector ha propiciado una sensibilización creciente entre los productores/transformadores y la Administración, quienes deben encontrar para los serrines aplicaciones económicamente sostenibles y una estrategia de gestión ambiental asumible por todos y que incluya: a) la caracterización del material en vistas a su catalogación como tipo de residuo (inerte o no); b) el estudio de la viabilidad práctica y económica de usos potenciales para los serrines y c) el análisis y caracterización del material teniendo en cuenta sus eventuales usos.

A lo largo de los últimos años, el sector del granito ha experimentado un importante giro estratégico a raíz de la aparición de China (en menor medida India y Turquía) como productor y elaborador de granito. Estos países ofrecen sus productos a unos precios de mercado difíciles de igualar, sobre todo teniendo en cuenta que sus procesos no están constreñidos por los estrictos controles laborales y medioambientales a los que la industria de la UE está obligada. En ese nuevo planteamiento estratégico y en palabras de la Federación Española de la Piedra Natural, FEPN *“la industria de la piedra natural nacional debe abordar el futuro desde la perspectiva de la I+D a fin de que sus productos tengan un valor añadido de calidad que, de momento, no ofrecen esos países”* (FEPN, 2004).





**FIGURA 1.2.** Principales destinos de las exportaciones gallegas de granito elaborado (en %). Fuente: AGG (2003)

### 1.1 ANTECEDENTES

La investigación aplicada en relación con las características y propiedades de los residuos de corte de la piedra natural son escasos y, en el caso particular del granito, más escasos todavía. A continuación se enumeran una serie de referencias modernas que guardan una especial relevancia por su vinculación con el trabajo de investigación desarrollado:

- Coroneos et al. (1996). Este autor ha investigado el empleo de los serrines en la remineralización de suelos agrícolas o forestales. Estudios similares han sido acometidos por Bakken et al. (1997, 2000), Bolland y Baker (2000), Harley y Gilkes (2000), Hildebrand y Shack-Kirchner (2000) y Leonardos et al. (2000). En la misma línea, la AGG ha investigado estas aplicaciones a través de convenios de colaboración específicos con el Departamento de Edafología e Química Agrícola de la Universidad de Santiago de Compostela (Silva et al., 2000). Los resultados obtenidos por estos últimos autores sugieren que los serrines de granito poseen un efecto fertilizante en suelos que, como los gallegos, presentan problemas de acidez. Sin embargo, los altos volúmenes generados así como los elevados costos de transporte limitan la enmienda y mejora de suelos como sistema viable para la eliminación de los serrines en Galicia.
- Silva (1998). Investigó la aplicación de los serrines de granito para su mezcla con cemento en la fabricación de losetas para pavimento doméstico. Los resultados de los ensayos de laboratorio fueron positivos y dieron lugar a una línea de investigación que aún continúa.

- ICAR (2000). El International Center for Aggregates Research mantiene un grupo de trabajo, el ICAR-101, cuyo objetivo es promover la investigación y aplicación de los finos de granito, entendidos éstos como un subproducto con valor económico de la industria de la roca ornamental. Las conclusiones de dicho grupo de trabajo han quedado plasmadas en un informe en el que se indica que, en la actualidad, solo en los Estados Unidos, existen unos 600 millones de toneladas de materiales clasificables como finos, sugiriendo usos tales como su empleo como fillers minerales (para hormigones y mezclas bituminosas), capas de sellado para la clausura de vertederos, enmienda de suelos, terraplenes, etc.
- Fraser y McBride (2000) han estudiado la utilidad de los finos del procesado de rocas dolomíticas en la rehabilitación de antiguas canteras y para rellenos. Pese a tratarse de materiales de distinta composición química, sus resultados demuestran la viabilidad de finos análogos en rellenos y terraplenes.
- Pereira (2000) ha investigado el efecto de la incorporación de los finos de granito en la fabricación de morteros y hormigones. Sus resultados indican discretas mejoras en el comportamiento resistente.
- Menezes et al. (2002). Estudiaron el potencial uso de los serrines graníticos como materia prima para la industria cerámica. Sus conclusiones indican que las características de estos materiales poseen una composición análoga a la de las materias primas cerámicas convencionales y que las piezas elaboradas a partir de los mismos cumplen con las prescripciones técnicas de rigor.
- Peña et al. (2004) han descrito las características principales de los fenómenos de contaminación en canteras de rocas graníticas de O Porriño, aportando valiosas observaciones relativas al análisis de la fuente de metales.
- En el contexto europeo vale la pena indicar que, dentro de la base de datos ERGO (<http://www.cordis.lu/ergo>), se puede constatar la existencia de algunos proyectos financiados por la UE (BRITE/EURAM 2 y 3, CRAFT) centrados en la generación de finos como resultado del corte de granito. De forma genérica, los proyectos identificados pueden clasificarse en dos categorías: 1) La mejora de los procesos industriales (p. Ej. EU44833: *“Development of advanced tools for ecological and economic*

*sawing of granite” y 2) La búsqueda de aplicaciones para los residuos de corte (p. Ej. EU30996: “Construction Recycling Technologies for High Quality Cement and Concrete” EU22586: “Recycling of waste originated in the process of cutting natural stone”; EU5852: “Reduction of environmental impact of slag heaps from granite quarries exploitation”; EU23148: “Recycling of jarosite wastes in combination with granite scraps for producing glass and glass ceramic materials”).*

Hasta la fecha, los estudios realizados sobre los posibles usos y aplicaciones de los serrines no han satisfecho las necesidades del sector granitero gallego, ya que, en unos casos, el consumo de dicho material es mínimo en comparación con la producción anual mientras que, en otros, los costes de transporte ahogan cualquier posible beneficio de comercialización. No obstante, la AGG ha promovido la investigación en el contexto de diversas aplicaciones prácticas. Una de estas líneas se ha dirigido en el aprovechamiento del serrín como material con propiedades porcelánico/refractarias, para lo cual ha requerido la colaboración del Instituto Eduardo Torroja-CSIC.

En el año 2001, la AGG y el Grupo de Ingeniería del Agua y Medio Ambiente (GIAMA) de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos de la Universidade da Coruña, en colaboración con el Grupo de Geotecnia Ambiental de su homónima de la UCLM, impulsaron el estudio del empleo del serrín granítico como material de préstamo en obra civil. A tal efecto solicitaron y obtuvieron la financiación necesaria del MCYT y XUGA (PGIDT03 REM01E; REN2001-0832-C02-01/Tecno; PGIDTO 2 PXICI620IPN) para financiar la investigación. En el año 2003 los investigadores del GIAMA y AGG (PGIDT03REM01E) suscribieron un convenio para la valorización de los serrines de granito y el análisis de su longevidad en condiciones de campo. Ese mismo año se solicitó y obtuvo financiación de la Fundación Arao para investigar el potencial estabilizante de los serrines de granito con los hidrocarburos pesados resultantes del vertido del petrolero Prestige. El año 2005 se obtuvo financiación del MCYT (BIA2005-07916-C02).

Este trabajo se enmarca dentro del contexto de dichos proyectos de investigación.

## **1.2 LOS SERRINES DE GRANITO COMO RESIDUO**

Un aspecto relativamente poco conocido del proceso de transformación de la piedra ornamental granítica es que se produce un gran volumen de finos que, en los últimos años, se han dado en llamar “serrines” de granito. A diferencia

de lo que a primera vista pudiera parecer, y pese a su origen “natural”, los serrines de granito no han sido considerados como residuo inerte de acuerdo con las normativas medioambientales vigentes.

### 1.2.1 CONTEXTO NORMATIVO

La Ley 10/1998 (B.O.E nº 96, del 22 Abril), de residuos es de aplicación supletoria en la gestión de los residuos resultantes de la prospección, extracción, valorización, eliminación y almacenamiento de recursos minerales, así como en la explotación de canteras. Por dicho motivo estos residuos fueron contemplados en el inventario de residuos de Galicia.

El Decreto 154/1998, de 28 de mayo (D.O.G. 107, 5.06.98), por el que se publica el Catálogo de Residuos de Galicia, (el cual toma como base el Catálogo Europeo de Residuos, CER) establece 20 grupos de residuos, señalando entre estos cuales tienen carácter de peligrosos. De acuerdo con el CER, los residuos ocasionados por las actividades de extracción y transformación del granito pertenecen al grupo 01 (residuos de prospección, extracción, preparación y otros tratamientos de minerales y canteras), subgrupos 010102 (residuos de la extracción de minerales no metálicos) y 010406 (residuos de cortado y serrado de la piedra).

Por otro lado, la estrategia relativa a la prevención en la producción de residuos industriales así como a su gestión queda recogida en el Plan de Xestión de Residuos Industriais e Solos Contaminados de Galicia, PXRISC (CMA, 2003). Dicho Plan, al amparo de lo dispuesto por la Ley 10/1998, de 21 de abril, de residuos (de forma coherente con las políticas del Plan Nacional de Residuos Peligrosos 1995-2000 y de la Unión Europea) considera que las líneas de acción prioritarias en cuanto a la gestión de residuos deben ser:

- ❑ Maximizar la prevención (reducción en origen de los residuos)
- ❑ Maximizar la valorización (reutilización y reciclaje)
- ❑ Minimizar la eliminación (el vertido como la opción menos deseable).

La estrategia de gestión de la Comunidad Autónoma de Galicia en relación con los residuos industriales es de carácter integral y se articula en torno a una serie de principios que se resumen brevemente a continuación:

- ❑ Principio de integración de la política ambiental en las políticas sectoriales (tomado directamente del Tratado Constitutivo de la Unión Europea).
- ❑ Principio de subsidiariedad y proporcionalidad. La Xunta, en la medida que los objetivos de las acciones pretendidas no puedan ser alcanzados suficientemente por los agentes implicados, actuará en aquellos ámbitos que no sean de su exclusiva competencia
- ❑ Principio de responsabilidad compartida. Todas las partes implicadas en la generación y gestión de residuos deben asumir su parte de responsabilidad en relación con los problemas suscitados así como trabajar de forma leal y coordinada para alcanzar soluciones.
- ❑ Principio de «quién contamina, paga». Los responsables de la contaminación del medio son también los responsables de los costos paliativos derivados de dicha contaminación.
- ❑ Principio de autosuficiencia. Galicia debe disponer de una red integrada de gestión de residuos autosuficiente en cuanto al tratamiento de aquellos residuos para los que exista una masa crítica que así lo justifique.
- ❑ Principio de proximidad. La localización de las instalaciones de tratamiento de residuos se realizará empleando el criterio de proximidad a los lugares de generación con el fin de evitar traslados innecesarios, y atendiendo a criterios de valoración técnica, económica e ambiental.
- ❑ Principio de separación en origen. Los productores de residuos deben realizar, de acuerdo con un plan preestablecido, la separación en origen de estos como elemento indispensable para asegurar el éxito de los modelos de gestión que se propongan en cada caso.
- ❑ Principio de búsqueda del óptimo económico-ambiental. Es decir, las opciones de gestión consideradas deben incorporar la totalidad de los costos ambientales a que cada una de lugar.

Considerando estos principios de la normativa de conservación mediambiental la Xunta de Galicia emitió el Decreto 154/1998, de 28 de Mayo (D.O.G. 107, 5.06.98), por el que se publica el Catálogo de Residuos de Galicia, (basado en el Catálogo Europeo de Residuos, CER) y en el que se definen

residuos inertes como *“aquellos que no experimentan transformaciones físicas, químicas o biológicas significativas. Los residuos inertes no son solubles ni combustibles, ni reaccionan física ni químicamente de ninguna otra manera, ni son biodegradables, ni afectan negativamente a otras materias con las cuales entran en contacto de forma que puedan dar lugar a una contaminación del medio ambiente o perjudicar la salud humana”*. El R.D. 1481/2001, de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero (BOE 29/1/2002) establece explícitamente en su artículo 2b que los residuos inertes *“no deberán suponer un riesgo para la calidad de las aguas superficiales y/o subterráneas”*.

En relación con el carácter inerte o no de los residuos, las autoridades competentes en materia de medio ambiente nacionales y autonómicas tienen atribuidas competencias reguladoras y, de ese modo, el R.D. 1481/2001 determina que *“de conformidad con lo que establezca la normativa comunitaria, el Ministerio de Medio Ambiente o, en su caso, las Comunidades Autónomas, en sus respectivos ámbitos de competencia, podrá exceptuar del cumplimiento de los requisitos exigidos (...) el depósito de residuos no peligrosos distintos de los inertes, resultantes de la prospección, extracción, tratamiento y almacenamiento de recursos minerales, así como de la explotación de canteras”*.

La atribución del carácter inerte de un residuo requiere la realización de una serie de pruebas de conformidad y de verificación *in situ*, las cuales han sido establecidas de acuerdo con la Decisión del Consejo de la U.E, de 19 de diciembre de 2002, por la que se establecen los criterios y procedimientos de admisión de residuos en los vertederos, con arreglo al artículo 16 y el anexo II de la Directiva 199/31/CEE (DOCE 16/1/2003). En el caso particular de los serrines de granito existe cierta preocupación en cuanto a la potencial movilización de metales así como a los elevados valores de pH obtenidos cuando sobre ellos se realizan ensayos de lixiviación.

En este contexto normativo, la catalogación de los serrines de granito como tipo de residuo (no peligroso ó inerte) tiene una importante repercusión económica dado que, de no ser así, su eventual valorización quedaría comprometida y su gestión como residuo no inerte comportaría instalaciones especialmente acondicionadas para su vertido.

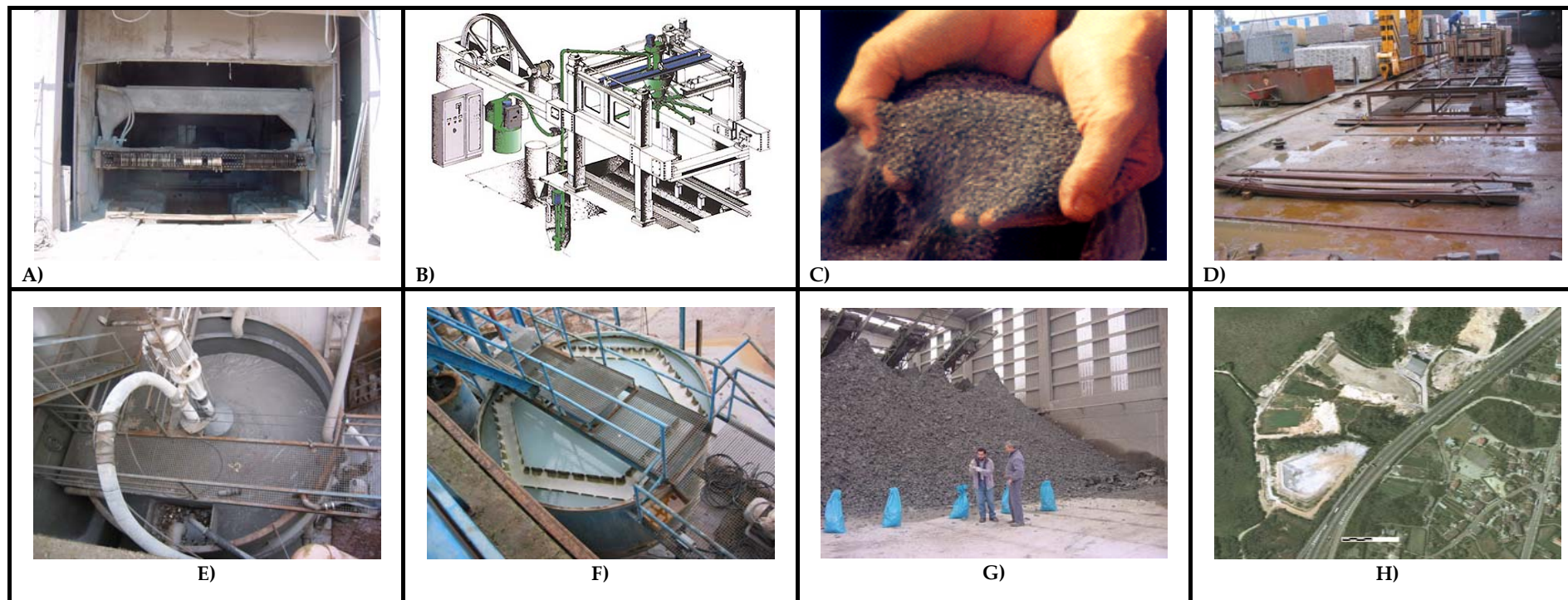
### 1.3 ORIGEN DE LOS SERRINES DE GRANITO

Los serrines de granito se producen en las plantas de transformación a lo largo de las operaciones de corte, pulido y acabado de bloques de roca extraídos de las canteras de la comarca o bien importados desde muy diversos orígenes.

El término “serrín de granito” fue acuñado por el sector del granito gallego como alternativa a las palabras “lodo” o “fango” los cuales, en el ámbito medioambiental, poseen una cierta connotación negativa. De modo análogo al sector de la madera, los serrines de granito se producen durante las operaciones de corte, pulido y en los tratamientos de los bloques extraídos de las canteras, a fin de prepararlos para su exportación como producto final o materia prima. El proceso de corte de los bloques de granito suele hacerse mediante el empleo de telares de corte con flejes de acero (Fig.1.3 A y B) refrigerados con agua, portadora, a su vez, de granalla de acero (Fig.1.3 C) y los propios finos del bloque aserrado. En el proceso de corte, el agua para la refrigeración de los flejes y para la resuspensión de la granalla y finos es basificada mediante la incorporación de hidrato de cal. Por ello, su carácter es marcadamente alcalino.

La práctica totalidad de las empresas de transformación de O Porriño incorpora en sus esquemas productivos circuitos cerrados para la recirculación de lodos y agua (Fig.1.3 D) con lo que el consumo de agua suele estar razonablemente optimizado. La mayor parte de las empresas poseen sistemas de recirculación de agua y la separación del serrín del agua se realiza de diversos modos: A) Balsas de decantación; B) Sacos filtrantes, (un sistema práctico para producciones de serrín pequeñas) y C) deshidratación en filtros-prensa. Esta última técnica es la más eficaz para grandes producciones ya que compacta el lodo (disminuyendo el volumen de material a transportar y almacenar) y mejora su manipulación (Fig.1.3 E y F).

La gestión posterior de los serrines por parte de cada empresa no ha seguido, hasta la fecha unos procedimientos generalmente aceptados. En algunos casos, se han empleado espacios propios (acondicionados en mayor o menor medida) ubicados en canteras o próximos a los centros de labor. En algún caso, las principales productoras de granito transformado han optado por el acondicionamiento de vertederos controlados aprovechando antiguos huecos mineros.



**FIGURA 1.3:** **A:** Vista frontal de un telar de corte para bloques de granito. En primer plano se aprecia el peine de flejes de acero para el corte de tablas de granito a partir de un bloque de dimensiones estándar. **B:** Esquema general de un telar de corte de bloques de granito de dimensiones normalizadas junto con sus elementos principales. **C:** Aspecto de la granalla comúnmente empleada en los telares de corte de bloques de granito. Fotografía: Talleres Fabio Murga S.A. **D:** Aspecto de los flejes metálicos empleados en los telares de una empresa de transformación de Atios (Pontevedra). En segundo plano, bloques de tamaño estándar y bastidores para la introducción de estos en los telares. **E:** Tanque y sistema de recirculación de lodos de una empresa de transformación de Atios (Pontevedra). **F:** Tanque de recirculación de agua separada de los lodos mediante un sistema de filtros-prensa en una empresa de transformación de Atios (Pontevedra). **G:** Acopios de serrín de granito a la salida de los filtros-prensa de una empresa de transformación de O Porriño (Pontevedra). **H:** Localización de dos vertederos controlados de serrines de granito en las inmediaciones de O Cerquido (Porriño), aledaños a la autovía A-52 (Vigo-Ourense)



En un seminario celebrado en el año 2002 por la ANGE (Asociación Nacional de Graniteros Españoles), se presentaron distintos datos relativos a las propiedades de los serrines de corte con telar así como de las dosificaciones de granalla y cal más frecuentemente empleadas por las transformadoras. La Tabla 1.1 resume los datos más relevantes:

	% en peso	g/L	% en volumen
<b>Agua</b>	36.7	640	67.9
<b>Cal</b>	0.45	8	0.4
<b>Granalla</b>	16.3	294	4.2
<b>Lodo mineral</b>	47.1	845	27.6

**TABLA 1.1.** Proporciones promedio de agua, cal, granalla y polvo mineral presente en los telares de corte de granito españoles. Fuente: ANGE (2002)

En la Tabla 1.2 se muestran los valores medios relativos a la dosificación agua/granalla/cal así como la proporción de lodos presente en distintos telares empleados en el aserrado de granito. Es de destacar que, para los telares más modernos, el valor promedio de la viscosidad varía muy poco entre telares (1300 a 1440 centipoise) y lo mismo puede decirse de la cantidad de granalla útil ( $\phi > 0.4$  mm). Ello proporciona al serrín resultante de una homogeneidad destacable y muy conveniente desde el punto de vista de la caracterización de sus propiedades.

En relación con el contenido de polvo mineral que acompaña a la emulsión de corte, de acuerdo con los datos de ANGE (2002), su proporción en el agua ha tendido a aumentar en los últimos años lo cual indica una optimización en el control de la viscosidad de la suspensión y una reducción asociada a los consumos de granalla y cal. Como se verá más adelante, estas tendencias tienen un claro reflejo en los materiales estudiados (ver capítulo 5).

Marca	Tipo de Telar	Agua		Cal		Granalla					Lodo mineral		Viscosidad (cP)	$\rho$ (g/L)
		%	g/L	%	g/L	%	>0.6 mm (g/L)	>0.4 mm (g/L)	>0.2mm (g/L)	Total (g/L)	%	g/L		
Frugoli	Mistral	36.0	642	0.62	11	16.5	41	143	266	327	46.9	836	1294	1816
	SBS	37.5	688	0.64	12	20.6	54	134	231	293	42.3	777	1324	1770
	SB	37.6	667	0.84	15	16.4	54	146	243	289	45.2	802	1475	1773
Gaspari	S-5	35.0	636	0.61	11	17.8	64	169	270	340	46.7	848	1354	1835
	S-4	38.1	669	0.65	11	15.5	54	134	231	293	45.7	803	1324	1776
	Antiguo	36.2	650	0.61	11	16.4	54	145	241	298	46.2	834	1317	1793
Barsanti	Doble Biela	36.2	642	0.59	10	15.6	60	137	219	277	47.6	846	1418	1775
	Antiguo	39.4	669	0.67	11	12.9	37	88	158	219	47.0	798	1500	1697
Breton	HG	35.2	638	0.75	14	16.9	40	135	235	307	47.3	865	1440	1824
Giorgini	Giorginimatic	36.7	634	0.56	10	13.7	61	139	202	236	49.0	848	1386	1728

TABLA 1.2. Dosificaciones de agua, granalla y cal para distintos telares de aserrado de granito. La densidad ( $\rho$ ) ha sido calculada a través de la suma de los valores proporcionados. Fuente: ANGE (2002)

## 1.4 LA INDUSTRIA DEL GRANITO ORNAMENTAL

### 1.4.1 TIPOS DE GRANITO ORNAMENTAL

La Norma UNE 22-170-85 define el granito ornamental como “*aquel conjunto de rocas ígneas, de mineralogía diversa, que se explota generalmente en forma de bloques de naturaleza coherente y que se utilizan para decoración*” aprovechando sus cualidades estéticas una vez que han sido elaborados con procedimientos tales como el aserrado, pulido, labrado, tallado, esculpido, abujardado, flameado, etc.

En función de las características petrológicas, en la industria de la roca ornamental, se pueden definir diferentes tipos de granito de entre los cuales destacan las siguientes tipologías:

*Granitos y Granodioritas:* Son el grupo más abundante dentro de los granitos ornamentales. Esto se debe a su abundancia en la corteza terrestre y a las buenas condiciones de afloramiento que permiten desarrollar grandes explotaciones con importantes reservas de material. Son muy variados en cuanto a color y textura, aunque suelen presentar tipos de grano grueso y porfídico. El granito más característico de este grupo es el Rosa Porriño. Este granito biotítico rosa, localizado en el término municipal de Porriño-Mos (Pontevedra), presenta una gran uniformidad en su tonalidad y admite cualquier tipo de acabado superficial sin que se aprecien alteraciones ni pérdida de pulido. Es el más universal de todos los granitos españoles y se encuentra colocado en revestimientos de edificios de los cinco continentes.

*Tonalitas, monzonitas y cuarzodioritas:* Grupo bien representado entre los granitos ornamentales, ya que por su composición mineralógica, constituida en cierta proporción por minerales ferromagnesianos de color oscuro, dan lugar a tonalidades oscuras de gran interés. Suelen ser rocas compactas, de tamaño de grano variable y fracturación irregular. En Galicia, en la provincia de Pontevedra se encuentran las variedades comerciales denominadas *Negro Esmeralda* y *Negro Galicia*, localizados en el término municipal de Capolameiro. Suelen tener buen comportamiento frente al pulido y se pueden utilizar tanto en elementos internos como externos, obteniéndose en general, en forma de bloques de tamaño grande a mediano en frentes de cantera de gran longitud.

*Dioritas y Gabros:* Es un grupo de roca característico, denominado genéricamente como “granitos” negros, en relación al color de los minerales que

lo constituyen y con un conjunto de aplicaciones muy específico (mercado funerario). Sus yacimientos se concentran, fundamentalmente, en Extremadura.

#### 1.4.2 YACIMIENTOS DE GRANITO ORNAMENTAL EN GALICIA.

Galicia es, por tradición y producción, la primera comunidad española en la explotación de granitos para uso ornamental. Desde el punto de vista geológico, los cuerpos ígneos sobre los que se emplazan las canteras se encuentran situados en la denominada Zona Centro-Ibérica y, más concretamente, dentro de la subzona de Galicia media Tras-os-Montes (Ribeiro, 1974). (Figura 1.4). El contexto geológico/ tectónico relacionado con el emplazamiento y génesis de los granitoides hercínicos de esta zona han sido ampliamente discutidos por un gran número de autores (Floor 1966; Capdevila, 1970; Vera 2004, etc).

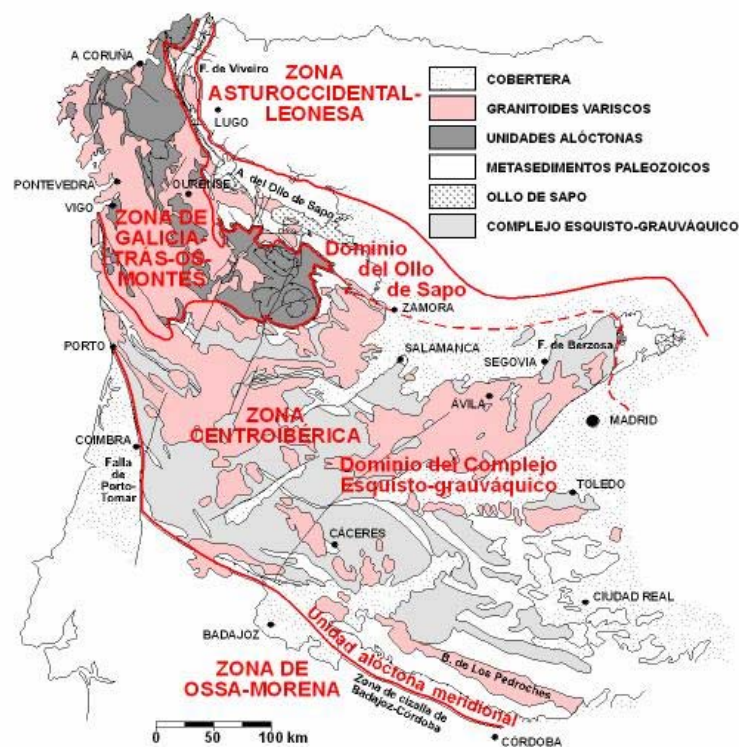


FIGURA 1.4. Divisiones geológicas del Macizo Ibérico. (Fuente: Vera, J.A.(2004) "Geología de España" SEG-IGME. 883 pp)

En cada provincia de la comunidad gallega se producen diferentes variedades comerciales de granito. La Coruña es la provincia con menor producción de la comunidad gallega, ya que existe tan sólo una explotación (en el término municipal de Santa Eugenia de Ribeira).

En la provincia de Lugo existe un total de siete variedades de granitos ornamentales comercializados: *Gris Nevada*, *Marron Estrella*, *Parga*, *San Román*, *Perla Kaxigal*, *Rosa Delta* y *Rosa Lugo*.

En la provincia de Ourense se comercializan seis tipos de granito ornamental. Entre ellos destacan el *Silvestre Claro* y *Silvestre Moreno*. Ambas son variedades parecidas, y se trata de granitos de dos micas con textura equigranular, grano fino a medio. La primera variedad tiene una tonalidad gris clara, mientras que la segunda destaca por su tonalidad amarillo intenso. Microscópicamente se pueden definir como minerales principales: cuarzo, microclina, plagioclasa (albita), moscovita, biotita, y como minerales accesorios: apatito, circón, opacos, clorita, epidota y sillimanita (López Jimeno, C. 1996).

En esta misma provincia, en las proximidades de la frontera con Portugal, se extrae la variedad *Rosavel*, que es una granodiorita porfídica con los feldespatos rosados y zonados y de tamaño de grano grueso, pudiendo alcanzar tamaños superiores a sesenta milímetros. Los frentes de explotación de las canteras son de gran longitud, sin fracturas pero con alteraciones puntuales y ciertas variaciones de tonalidad. El tamaño de los granos representa, a veces, un problema a la hora del pulido, ya que éstos pueden saltar ocasionalmente. Otras variedades que se explotan en la provincia de Ourense son: el Blanco Muiños, *Gris Morrazo* y *Grissal*.

Pontevedra es la provincia con mayor producción de granito ornamental en la comunidad gallega. Actualmente se explotan siete variedades:

En el batolito de Caldas de Reis-Vilagarcía de Arousa, (en las proximidades de Meis), se explota el denominado *Gris Perla*, roca de color gris claro, grano grueso a medio, con megacristales de feldespato, compacta y de fractura irregular. Se puede clasificar como una granodiorita porfídica. Las explotaciones de canteras presentan frentes de gran longitud, poco fracturados, aunque con alguna alteración. Se pueden extraer bloques de gran tamaño y sus reservas naturales pueden considerarse como medias a grandes. Relativamente cerca a la anterior explotación se encuentran las canteras de Campolamerio, donde se extraen las variedades *Negro Esmeralda* y *Negro Galicia*. Ambas, muy similares, son rocas de color negro, heterogranulares, con un alto grado de

homogeneidad, tamaño de grano fino a medio (ligeramente mayor en el *Negro Galicia*) y fractura irregular. Se clasifican como monzonitas y contienen una gran cantidad de minerales ferromagnesianos, que le confieren el color negro. Sus frentes de cantera son de gran longitud, pudiéndose extraer bloques de tamaño grande y mediano. También se caracterizan por el brillo que adquieren tras ser pulidos. En la ribera norte de la ría de Vigo, se encuentran las explotaciones de Cangas de Morrazo, donde se comercializa la variedad *Pedra Vella de Cangas*. Es un granito de dos micas de color gris oscuro, de grano medio y fractura irregular. Sus minerales principales son cuarzo, microclina, albita, biotita y moscovita. Los frentes de cantera son pequeños y están irregularmente fracturados. Los bloques extraídos son de tamaño medio y las reservas naturales pueden considerarse como medias. En las cercanías de la frontera con Portugal se sitúan las explotaciones más importantes de Galicia y España, así como una de las más importantes del mundo. Están situadas en el Macizo de Porriño y se extrae, entre otras variedades, el mundialmente famoso *Rosa Porriño*. Su explotación se lleva a cabo en el denominado Monte de Atios donde, en una superficie de alrededor de 10 km<sup>2</sup>, hay más de cincuenta canteras.

El *Rosa Porriño* es un granito adamellitico tardío, biotítico, de tamaño de grano medio a grueso, compacto y de fractura irregular. Los feldespatos son los que le confieren la tonalidad rosácea. Tiene una gran uniformidad en su tonalidad y admite cualquier tipo de acabado en su superficie sin que se aprecien alteraciones ni pérdidas de pulido. Los frentes de explotación de las canteras son de gran longitud, con escasa fracturación y pueden extraerse bloques de dimensiones grandes.

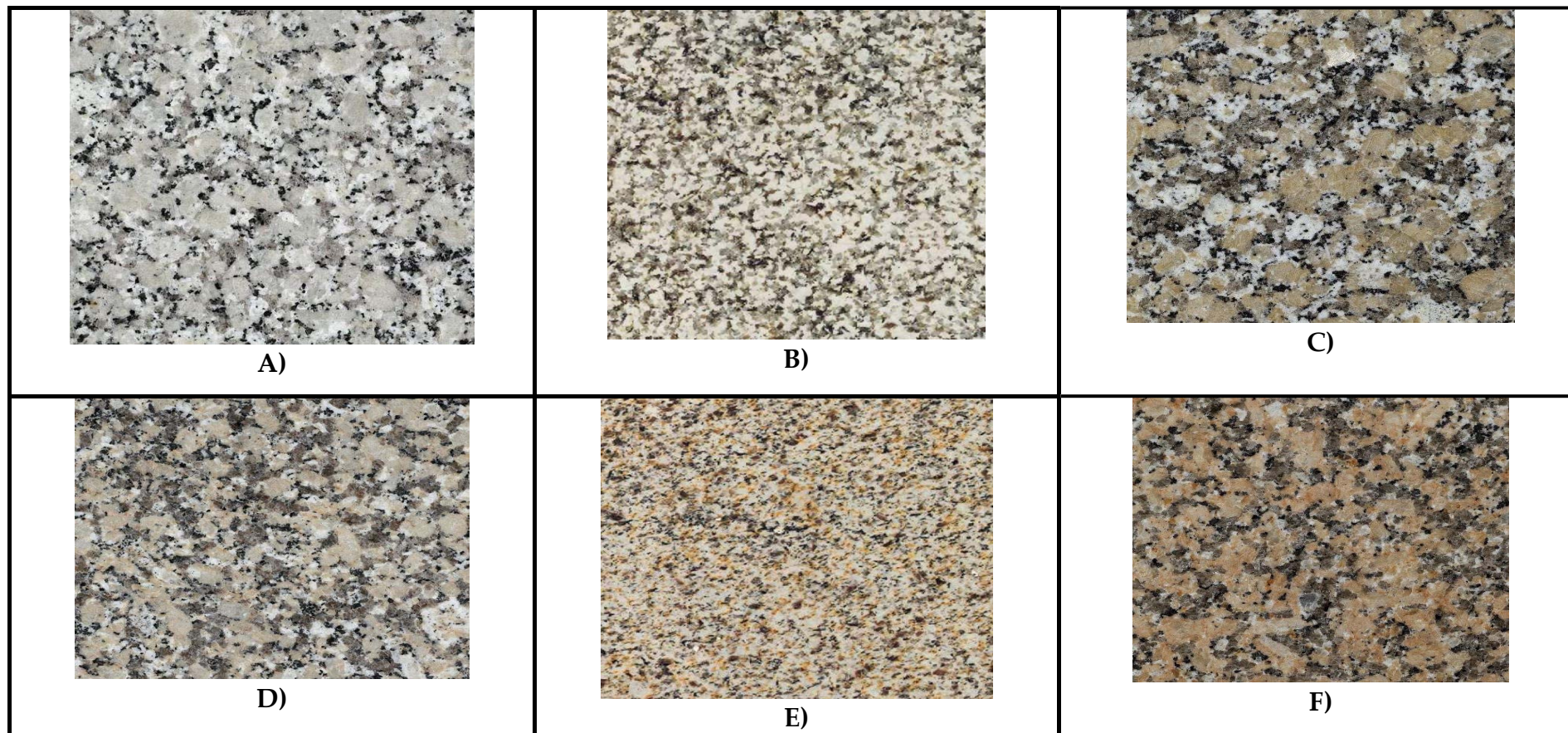
En el mismo plutón de Porriño, hacia el oeste, se comercializa la variedad *Rosa Dantes*, similar al *Rosa Porriño* aunque de grano más grueso. Presenta gran variabilidad, tanto en el tamaño de grano como en su composición mineralógica, así como abundantes diferenciados aplítico-pegmatíticos, lo que hace problemático su aprovechamiento (Gonzalo y García, 1987). Los frentes de las canteras presentan longitudes medias, sin fracturaciones, de los cuales pueden conseguirse bloques de gran tamaño. En la misma zona, se explota la variedad denominada *Gris Mondariz*, roca de color gris, con ligera tonalidad rosácea, de grano medio a grueso, compacta y de fractura irregular. Se clasifica como una granodiorita y sus reservas pueden considerarse como grandes. Los frentes de cantera son de longitud media y se pueden extraer bloques de gran tamaño. En la misma localidad se comercializa el *Rosa Mondariz*, roca de color gris rosáceo y con tamaño de grano grueso. Los frentes de explotación de las

canteras son de pequeña longitud, escasamente fracturados y se extraen bloques de gran tamaño, siendo sus reservas abundantes.

En la zona de Tuy se comercializa el *Albero*, roca muy utilizada en la construcción tradicional gallega. Se trata de una roca de color gris claro, compacta, de grano medio, de irregular fractura y muy rica en moscovita. Se clasifica como granito de dos micas y sus reservas naturales pueden considerarse como medias. No es muy interesante desde el punto de vista ornamental ya que al tratarse de granitos de dos micas sincinemáticos, están muy deformados y fracturados, alterándose con facilidad los sulfuros que contiene y, en ocasiones, también las biotitas. Los frentes de las canteras son de pequeña longitud y, debido a dicha fraturación, los bloques extraídos son de pequeño a medio tamaño.

En la tabla 1.3 se presenta una muestra de los diferentes granitos explotados en Galicia, anteriormente mencionados. La tabla 1.4 presenta un análisis químico de los diferentes tipos de granitos ornamentales que se encuentran en la comunidad gallega (A.G.G. 1997).





**TABLA 1.3.** Algunas variedades de granito ornamental explotados en Galicia: **A)** Gris perla crema; **B)** Gris Albero; **C)** Gris Mondariz; **D)** Rosa Dante; **E)** Granito Silvestre; **F)** Rosa Porriño



		Negro Esmeralda	Negro Galicia	Pedra Vella de Cangas	Gris Perla	Albero	Silvestre	Gris Mondariz	Rosa Dante	Rosa Porriño
%	SiO <sub>2</sub>	47.2	48	66.4	62.2	68	66.2	69.4	70	71.9
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.5	12.3	13.7	16.6	17.5	18.8	14.5	13.7	13.7
	MnO <sub>2</sub>	0.106	0.105		0.0687	0.0272		0.0432	0.0405	0.025
	MgO		9.08		0.513	0.467	0.481	0.437	0.465	0.247
	CaO	7.17	8.25	0.559	2.54	0.553	0.319	1.89	2.25	0.942
	Na <sub>2</sub> O	2.3	1.99	3.53	4.22	3.17	2.58	4.27	3.37	3.34
	K <sub>2</sub> O	6.28	5.54	5.85	7.79	7.3	8.06	5.77	6.66	6.94
	TiO <sub>2</sub>	2.02	1.9	0.24	0.558	0.31	0.392	0.345	0.344	0.201
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.32	2	0.29	0.207	0.394	0.453	0.118	0.208	0.0529
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.49	7.81	1.79	5.01	2.1	2.4	2.96	2.82	2.55
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0539	0.106	0.0939	0.0338	0.038	0.0501	0.0449	0.0641	0.0496
	ZrO <sub>2</sub>	0.0356	0.0299	0.0213	0.0739	0.012	0.0249	0.0284		0.0315
Rb <sub>2</sub> O				0.0302	0.0454	0.0538	0.0298		0.0304	
ppm	Au				0.016	0.0176	0.0144	0.0123	0.0177	0.014
	Cu	0.0233	0.0228		0.0132	0.0113		0.0104	0.0137	0.011
	Zn	0.0106		0.0214	0.0157	0.0163	0.0191	0.0101		0.0098
	ThO <sub>2</sub>									0.0071
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0115	0.0109	0.0115	0.0089	0.0059	0.0061	0.0104	0.01	0.0066
	SrO		0.0587	0.0078		0.0063	0.0103	0.012	0.0168	0.0058
	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0106	0.0136		0.0045			0.0039		0.0042
	BaO		0.573		0.143		0.0367	0.0551	0.0492	
	SO <sub>3</sub>		0.742		0.0638		0.0675	0.0343		
	PbO <sub>2</sub>						0.0113			
	Pt	0.0515		0.0375						
	Mo			0.0292						
Cl										

TABLA 1.4. Composición química de diferentes tipos de granito ornamental gallego ("A Pedra de Galicia", Xunta 1997)

**CAPÍTULO 2**  
**OBJETIVOS Y METODOLOGÍA**

En este capítulo se presentan los objetivos que se pretenden conseguir con el trabajo de investigación. También se hace una breve descripción de la metodología aplicada para llevar a cabo dichos objetivos.

## 2.1 OBJETIVOS

El objetivo principal de esta tesis es realizar una completa caracterización del serrín de granito así como analizar la viabilidad técnica del uso de este material en aplicaciones de ingeniería civil tales que garanticen un importante consumo de material, contribuyendo, de ese modo a resolver el problema actual del almacenamiento de este residuo. La aplicación que se propone en esta tesis es el uso de los serrines de granito como barrera de sellado e impermeabilización de residuos.

Los objetivos propuestos están enmarcados en los siguientes proyectos, cuya finalidad común a todos ellos es encontrar soluciones prácticas al problema creado por las grandes cantidades producidas.

- **“Estudio de las aplicaciones prácticas de los residuos de corte (serrines) de granito en Ingeniería Civil”** (2001-2004). Financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología y la Xunta de Galicia
- **“Valorización de los serrines de granito: comportamiento geotécnico de los finos de corte de granito en relación con su aplicación en construcciones de ingeniería civil”**. (2003-2004). Finaciado por la Xunta de Galicia
- **“Almacenamiento de los residuos de fuel y su reciclaje como elementos de construcción”**.(2004-2006). Financiado por la Fundación Arao
- **“Aplicación de los residuos de corte de granitos en Ingeniería Civil: Barreras para la impermeabilización y sellado de vertederos, rellenos y terraplenes”**. (2006-2008). Financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología.

La viabilidad de los objetivos mencionados estará determinada por la consecución de tres objetivos previos:

1) Realizar la caracterización de los serrines de granito producidos en los principales centros de producción de la comarca de O Porriño (Pontevedra).

Asimismo, se estudiará la homogeneidad espacial (naturaleza de los finos generados en los distintos centros de producción) y temporal (eventual variabilidad en la generación dentro de una misma explotación).

2) Determinar los parámetros físico-químicos que controlarán el comportamiento y durabilidad de las aplicaciones sugeridas para estos materiales.

3) Analizar la potencial aplicación de los serrines de granito en la construcción de estructuras de tierras y, en particular, su uso en barreras de ingeniería para el sellado e impermeabilización de vertederos.

Una vez conocidas la naturaleza del material objeto de estudio, el siguiente paso es describir brevemente la metodología que se ha seguido para llevar a cabo los objetivos mencionados.

## **2.2 METODOLOGÍA**

La fase previa de la investigación consistió en una búsqueda de bibliografía relacionada con el trabajo realizado hasta el momento sobre este material, a través de los fondos documentales disponibles: En la propia Escuela de Caminos, en la Red de Bibliotecas Universitarias, y en las bases de datos científicas y buscadores existentes en Internet. En esta etapa se deseaba tener una visión completa de los antecedentes publicados por otros investigadores acerca del material con el que íbamos a trabajar.

A partir de ahí, fue preciso realizar una exhaustiva tarea de caracterización de las propiedades del material, ya que éstas condicionarán su eventual aplicación práctica. Para ello se realizó una búsqueda bibliográfica relativa a las diferentes técnicas y ensayos más adecuados para la caracterización de los serrines de granito.

Para llevar a cabo este estudio se tuvieron en cuenta los análisis descritos en la reglamentación vigente. En especial, cabe mencionar el RD 1481/2001, de 27 de diciembre, del Ministerio de Medio Ambiente, y el anexo II de la directiva 99/31/ por el que se establecen los criterios y procedimientos de admisión de residuos en los vertederos.

Los ensayos se hicieron siguiendo el esquema presentado a continuación:

- 1) Caracterización de los serrines de granito de los principales centros de producción de la comarca de O Porriño (Pontevedra).

Los ensayos realizados fueron los siguientes:

- ❑ Determinación de la composición química: elementos mayores y traza
  - ❑ Determinación del contenido en carbono y materia orgánica
  - ❑ Caracterización mineralógica de los serrines de granito
  - ❑ Ensayos de lixiviación estática
  - ❑ Recuperación del material magnético
  - ❑ Análisis Térmico Diferencial, termogravimetría e infrarojos
- 2) Determinación de parámetros físico-químicos que controlan el comportamiento y la durabilidad de las aplicaciones sugeridas para estos materiales
- ❑ Se realizaron granulometrías y determinaciones de la superficie específica
  - ❑ Determinación de la curva de retención
  - ❑ Estudio de la morfología de las partículas que componen los serrines de granito.
- 3) Aplicación de los serrines de granito como barreras de ingeniería para el sellado e impermeabilización de vertederos.

Para ello se emplearon técnicas de modelización a partir de la información experimental disponible. De ese modo se realizaron varios modelos que simulan una barrera hidrodinámica constituida con los serrines de granito empleando para ello los parámetros geotécnicos y químicos determinados mediante los diversos análisis enumerados en el apartado anterior. Se realizaron 3 modelos: a) modelo de flujo monofásico unidimensional con transporte reactivo. b) modelo flujo multifásico unidimensional; c) modelo de flujo multifásico bidimensional.

Las tareas de modelización fueron complementadas con un pormenorizado análisis de sensibilidad .

Finalmente, del trabajo realizado se extrajeron las conclusiones que se documentan en el capítulo 8.

*CAPÍTULO 3*  
*TÉCNICAS*

El estudio de las propiedades de los serrines de granito ha requerido una intensa labor de caracterización y análisis.

Para la caracterización se realizó una recogida de muestras tras la separación en filtros prensa a fin de que estas hayan experimentado el envejecimiento posible. Para ello, las muestras se introdujeron en bolsas de plástico cerradas para poder así preservar las condiciones iniciales de humedad. En total, la cantidad de serrines recogidos fue de unos 250 kg.

Por otro lado, el depósito de serrines de granito a lo largo de varios años en un vertedero controlado ha permitido disponer de un material en un excelente banco de pruebas natural a fin de estudiar el comportamiento in situ del relleno y estudiar su envejecimiento y eventual cambio de propiedades.

El instrumental y el equipo utilizado en este estudio se encuentran ubicados en el Laboratorio de Ingeniería del Terreno “Gonzalo Vahamonde” de la E.T.S de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos (ETSICCP) así como el los Servicios Xerais de Apoio a Investigación (SXAIN) de la UDC. La determinación de las alcalinidades se realizó en el Laboratorio de Ingeniería Sanitaria y Ambiental (LISA) sito también en la ETSICCP.

A continuación se hace un breve repaso de las técnicas empleadas así como otras características analíticas relevantes.

### **3.1 TÉCNICAS DE CAMPO**

Se han empleado distintas tareas de campo basadas en la realización de sondeos mecánicos a rotación (con recuperación de testigo y diámetro 101 mm y sin recuperación de testigo, con diámetro 113 mm). Uno de los sondeos mecánicos se empleó para la realización de un ensayo hidráulico tipo Lefranc.

Los sondeos se llevaron a cabo en uno de los vertederos controlados de serrines de granito en las inmediaciones de O Cerquido (Porriño).

La figura 3.1 muestra una secuencia fotográfica de una selección de las actividades realizadas. La figura 3.2 presenta dos panorámicas del relleno, con el emplazamiento de los equipos de trabajo.



**FIGURA 3.1.** Imágenes tomadas a lo largo de la campaña de campo realizada sobre el relleno de O Cerquido (Porriño). **A)** Inicio de la perforación del primer sondeo con recuperación continua de testigo ( $\phi = 110$  mm; **B)** Máquina empleada en la realización de los ensayos penetrométricos tipo DPSH; **C)** Aspecto del tubo bipartido y de los serrines de granito contenidos dentro de él tras la realización de un ensayo de penetración tipo SPT; **D)** Caja de testigos de sondeo nº 1. Las dos primeras hileras (empezando por abajo) representan el recubrimiento de suelo vegetal localizado por encima del relleno de serrines; **E)** Detalle de la textura de los serrines de granito localizados a una profundidad inferior a 10 m. Las características del material (en particular su contenido de humedad) determinan su capacidad para fluir espontáneamente; **F)** Caja de testigos de sondeo en el que se localiza una muestra inalterada (tubo etiquetado en la parte inferior de la fotografía); **G)** Preparación del entubado ranurado de PVC emplazado en cada uno de los dos sondeos realizados; **H)** Aspecto final de la boquilla del sondeo y arqueta de registro (sin llave) emplazada in situ



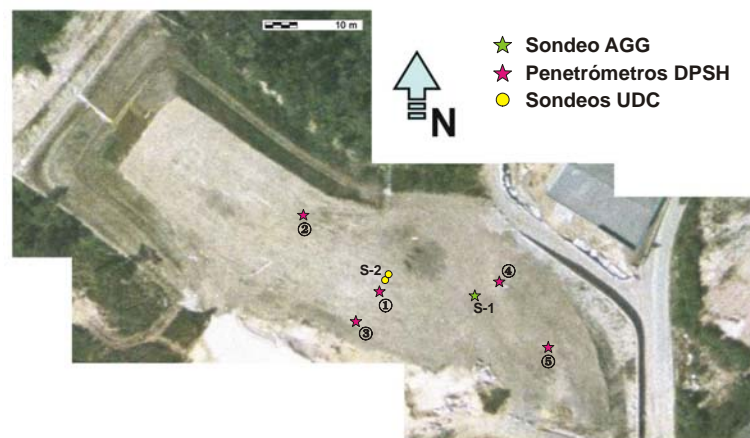


**FIGURA 3.2.** Vistas panorámicas del relleno sobre el que se realizaron los sondeos y ensayos penetrométricos. En la foto inferior se puede observar la ejecución del ensayo DPSH-3. En ambas fotos el círculo amarillo localiza el pozo de referencia S-1

La figura 3.3 muestra la localización de los rellenos de serrines de granito en las inmediaciones de O Cerquido (Porriño). En la figura 3.4 se indica la localización de los diferentes sondeos realizados en las inmediaciones de uno de ellos.



**FIGURA 3.3.** Localización de los rellenos de serrín de granito en las inmediaciones de O Cerquido (Porriño)



**FIGURA 3.4.** Relleno de serrines de granito en las inmediaciones de O Cerquido (Porriño). Los puntos indican la localización de sondeos. S-1 corresponde a una perforación realizada por la Asociación Galega de Graniteiros mientras que el par S-2 fue realizado en el contexto de este trabajo. Los puntos numerados del 1 al 5 indican el lugar donde se realizaron ensayos penetrométricos tipo DPSH

### 3.2 TÉCNICAS DE LABORATORIO

Las muestras de serrín de granito han sido objeto de una exhaustiva campaña de caracterización y análisis que abarcan aspectos químicos, mineralógicos, geotécnicos e hidrodinámicos.

En relación con la representatividad de las muestras tomadas, bajo el criterio de la Asociación Gallega de Graniteros (AGG), se seleccionaron tres de los centros de labor en los que la producción de serrines de granito de corte con telar, es más importante. En uno de dichos centros se muestreó, además, serrines de granito de corte con disco (Tabla 31).

Muestra	Tipo	Denominación alternativa
M1	Serrín de telar	GRA
M2	Serrín de telar	GRE
M3	Serrín de telar	GGR
M4	Serrín de disco. Mismo productor que los serrines M1	GSIG
FM	Granalla de acero (Fabio Murga HiFi ®)	-
HC	Hidrato de Cal (CEDIE)	-
RP	Granito "Rosa Porriño"	-
AT-1	Agua de abastecimiento (pozo)	-
AR-1	Agua de recirculación (lodos)	-
S1 a S 20	Serrín procedente del sondeo de O Cerquido (Porriño). Mismo productor que los serrines M1	-

**TABLA 3.1.** Resumen de las muestras empleadas en los distintos ensayos y determinaciones del presente estudio

A lo largo del estudio se identificó la necesidad de no circunscribir el estudio al ámbito específico de los serrines puesto que, en la medida que existen diversos elementos del ciclo productivo que ejercen un control en sus propiedades, su caracterización también es importante. De este modo se tomaron muestras de la granalla de acero y de la cal empleada en el proceso de corte así como del agua de abastecimiento del circuito de telares y del sistema de recirculación y resuspensión de fangos. Todas estas muestras fueron seleccionadas de un único centro de labor: el relacionado con la producción de la muestra denominada M1 y que, dentro del contexto de la Comarca de O Porriño, es la principal productora de serrines. Asimismo se consideró de interés el realizar análisis químicos de la litología tipo de la comarca, el granito "Rosa Porriño".

La caracterización de las muestras ha sido exhaustiva, intentando obtener resultados estadísticamente significativos. De ese modo, en una primera aproximación, se analizó la homogeneidad de los serrines

producidos en diversos centros de labor para, en una segunda fase, seleccionar una muestra de referencia sobre la que se realizó una exhaustiva batería de ensayos de caracterización y comportamiento. Tras el análisis mencionado, la muestra M1 se estableció como muestra de referencia y se limitó el estudio de la muestra M4 (característica de serrines producto del corte con discos diamantados y cuya producción es muy minoritaria).

### **3.3 MINERALOGÍA**

La caracterización mineralógica de los serrines de granito se realizó mediante difracción de rayos-X sobre muestras pulverizadas hasta un tamaño de grano inferior a 50  $\mu\text{m}$ . El equipo empleado en la determinación fue un difractorómetro de Rayos-X SIEMENS D5000, efectuando un barrido de  $2\theta$  entre los 2 y los 60° en incrementos de 0.050° y tiempo de integración de 2.5 segundos. La radiación empleada fue de 1.54 Å (Cu-K $\alpha$ ) y monocromador de grafito.

### **3.4 MORFOLOGÍA Y MORFOMETRÍA**

A fin de estudiar la morfología de las partículas que componen los serrines de granito, se realizaron una serie de observaciones mediante un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6400 acoplado con un sistema de microanálisis por dispersión de energías (EDS). Las muestras fueron metalizadas con Au y se realizaron observaciones en el modo de electrones secundarios (imagen topográfica). El voltaje de excitación empleado en las observaciones fue de 10 KV.

#### **3.4.1 Granulometría**

Para determinar la granulometría se empleó una bancada óptica COULTER LS-200, un dispositivo que permite caracterizar el tamaño de las partículas a través de la técnica denominada dispersión de haz láser de bajo ángulo (LALLS). Dicha técnica permite identificar la proporción de tamaños de grano existentes en una suspensión diluida entre 0.1 y 3000  $\mu\text{m}$  basándose en el hecho de que la dispersión de un haz de luz coherente sufre una refracción en su trayectoria inversamente proporcional al tamaño de las partículas con las que interactúa.

### 3.4.2 Superficie específica

La superficie específica de una partícula,  $S_e$ , es la relación que existe entre su área y el volumen que ocupa. Puesto que un volumen de material posee una determinada masa, la superficie específica se suele expresar en unidades de superficie por unidad de masa (p. Ej.  $m^2/g$ ). La expresión matemática de la superficie específica es la siguiente:

$$S_e = \frac{A}{V \cdot \rho_s}$$

en la que  $A$ ,  $V$  y  $\rho_s$  representan el área de la partícula ( $m^2$ ), su volumen ( $m^3$ ) y su densidad ( $g/m^3$ ).

Santamarina et al. (2002) han discutido la relevancia de la superficie específica en relación con el comportamiento de los suelos de grano fino, concluyendo que, a medida que aumenta  $S_e$  aumenta también la magnitud de las fuerzas eléctricas y capilares en las zonas de contacto entre partículas. De acuerdo con ello, estos autores proponen que es posible la separación conceptual del comportamiento de suelos de grano fino y grueso a partir de un valor umbral de  $S_e \sim 1 m^2/g$ .

La determinación de la superficie específica de los serrines de granito se realizó mediante la técnica BET (Brunauer et al., 1938) en un sistema automático Thermo Finnigan SORPTOMATIC 1990. Como gas se empleó  $N_2$  y el tiempo de medida de cada una de las muestras fue de 20 horas.

### 3.5 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL, TERMOGRAVIMETRÍA + IR

Para la medida simultánea del análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico de las muestras se ha utilizado un equipo TA SDT 2960. Las muestras fueron analizadas en condiciones óxicas (en presencia de aire) y anóxicas (atmósfera de  $N_2$ ). La rampa de temperatura impuesta en las determinaciones fue de 5 K por minuto, hasta alcanzar una temperatura máxima de 1050 °C. Los crisoles empleados en las determinaciones fueron de alúmina y los gases desprendidos en el proceso de calentamiento fueron analizados en continuo con la ayuda de espectrofotómetro de infrarrojo medio (BRUKER VECTOR 22).

### 3.6 COMPOSICIÓN QUÍMICA: ELEMENTOS MAYORES Y TRAZAS

La composición química de los elementos mayores ha sido determinada sobre perlas vitrificadas de cada una de las muestras, a las que se les incorporó una mezcla de meta- y tetraborato de litio como agente fundente. El análisis se efectuó con la ayuda de un espectrómetro secuencial de Rayos-X SIEMENS SRS-3000.

El análisis de los elementos-traza de los serrines se realizó por vía húmeda, en la que 0.5 g de cada una de las muestras fueron introducidas en reactores de teflón, junto con 10 mL de HNO<sub>3</sub> y 5 mL de HF. A su vez, los reactores se calentaron hasta los 200 °C en un horno microondas cerrado durante un tiempo prescrito por el laboratorio. La solución resultante de la digestión de cada muestra se hizo pasar a través de un filtro MILLEX HN de 0.45 µm y fue analizada mediante un equipo ICP-MS VG Elemental, modelo Cuadrupolar PlasmaQuad-II S-option.

La determinación del contenido de carbono total se realizó con un analizador elemental Carlo Erba Instruments EA 1108 mientras que la fracción de carbono orgánico se determinó tras la acidificación de las muestras de serrín con HCl y digestión a 80 °C. Los porcentajes de carbono inorgánico se obtuvieron por diferencia entre el carbono total y el orgánico ( $C_{\text{inorg}} = C_{\text{tot}} - C_{\text{org}}$ ).

Para la determinación de los aniones el procedimiento a seguir fue el que se describe a continuación: Una parte alícuota (150 g) de cada una de las tres muestras fue introducida en un bote de PFE junto con 300 mL de agua destilada e introducida en un dispositivo rotatorio a fin de producir una agitación continua por un periodo de 6 horas. Una vez finalizado el ciclo de agitación, las fracciones líquida y sólida se separaron, siendo puesto nuevamente el sólido en contacto con idéntico volumen de agua destilada (150 mL) para un nuevo ciclo de agitación. Este procedimiento fue repetido para las tres muestras tres veces (tres ciclos de lixiviación). La solución acuosa resultante de cada uno de los ciclos se hizo pasar a través de un filtro Millipore MILLEX HN (0.45 µm) y los contenidos de cloruro y sulfatos analizados mediante un equipo de electroforesis capilar WATERS CIA, con fuente de alimentación intercambiable positiva y negativa.

### 3.7 CONTENIDO EN CARBONO Y MATERIA ORGÁNICA

El contenido en carbonatos de los serrines de granito se ha determinado mediante una combinación de técnicas que incluyen la determinación de los contenidos en carbono total ( $C_{tot}$ ) y carbono orgánico ( $C_{org}$ ) mediante un analizador elemental Carlo Erba Instruments EA-1108. El análisis elemental por combustión permite determinar la concentración de, entre otros, carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre en una gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos.

El método analítico se basa en la oxidación completa de la muestra (para lo cual se añade a las muestras un eficaz agente oxidante, como el  $V_2O_5$ , mediante una combustión quasi instantánea. Los gases resultantes de la combustión son transportados mediante un gas portador (helio) a través de un horno de reducción y de una columna cromatográfica, donde se produce la separación de los mismos, empleando finalmente un detector de conductividad térmica para su cuantificación. Mediante diferencia entre  $C_{tot}$  y  $C_{org}$  se obtiene la fracción de carbono inorgánico ( $C_{inorg}$ ) de cada muestra, valor que representa con una gran precisión el contenido en carbonatos de ellas.

### 3.8 ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN ESTÁTICA

La atribución del carácter inerte a un residuo requiere la realización de una serie de pruebas de conformidad y de verificación in situ, las cuales han sido establecidas de acuerdo con la Decisión del Consejo, de 19 de diciembre de 2002, por la que se establecen los criterios y procedimientos de admisión de residuos en los vertederos con arreglo al artículo 16 y el anexo II de la Directiva 199/31/CEE (DOCE 16/1/2003).

A tal efecto se realizaron tres ensayos de lixiviación consecutivos sobre cada una de las muestras estudiadas. Dichas lixiviaciones son análogas a la DIN 38414-S4, diferenciándose de ésta por presentar una mayor relación sólido/líquido (150 mg/300 mL en el caso analizado por 30 mg/300 mL en el caso de la DIN) pero un menor tiempo de interacción (6 horas por ciclo de lixiviación frente a las 24 h del estándar alemán).

Pese a que algunos de los ensayos realizados no son estrictamente normativos, el comportamiento de los serrines en relación con la liberación de contaminantes sí puede ser evaluado. No obstante sobre la

muestra de serrín de telar tipo M1 (muestra de referencia) se ha realizado un ensayo completo DIN 38414-S4.

La solución resultante de la digestión de cada muestra se hizo pasar a través de un filtro MILLEX HN de 0.45  $\mu\text{m}$ . A fin de poner en evidencia la eventual presencia de coloides en la determinación de Fe, Mo y Ti se empleó, además, un filtro de 0.1  $\mu\text{m}$ . Los cationes fueron determinados mediante un equipo ICP-MS VG Elemental, modelo Cuadrupolar PlasmaQuad-II S-option, tal y como se ha descrito en el apartado 3.6, mientras que los aniones ( $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ ) fueron determinados con un equipo de electroforesis capilar WATERS CIA, con fuente de alimentación intercambiable positiva y negativa

La alcalinidad de las aguas se determinó mediante titulación manual convencional con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.2 N, hasta un valor de pH final de 4.0. La conductividad eléctrica fue determinada con un conductivímetro CRISON GLP-32 con célula de conductividad 52-92 de platino y vidrio y una constante, C, de  $1 \text{ cm}^{-1}$ . El pH fue medido con un pH-metro CRISON GLP 22 al que se acopló una electrodo combinado 52-02 para medios acuosos, en general.

### **3.9 RECUPERACIÓN DE MATERIAL MAGNÉTICO**

Se ha observado que en las muestras recogidas de serrín de granito, en condiciones naturales, la granalla se preserva al menos durante unos 8 años (edad del material más antiguo del sondeo).

A fin de identificar la eventual oxidación de la granalla dentro de los serrines acumulados durante varios años, se ha realizado un ensayo simple de recuperación de partículas magnéticas. Para ello se dispersó una determinada cantidad de muestra en un volumen determinado de agua. La separación del material se hizo mediante una varilla imantada. Los resultados (expresados en % en peso) tienen carácter cualitativo pero son muy interesantes a fin de comprobar el comportamiento a largo plazo de las partículas de acero.

### **3.10 CURVA DE RETENCIÓN**

La curva de retención se determinó mediante la técnica de situar muestras de serrín compactado en unos recipientes herméticos en contacto con una atmósfera de humedad relativa controlada. La humedad relativa puede ser impuesta empleando distintas soluciones (sales saturadas,



concentraciones prescritas de ácidos, sales o disolventes orgánicos). De acuerdo con Pintado (2002) distintas concentraciones de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) pueden imponer succiones entre 3 y 1000 MPa mientras que, de acuerdo con Romero et al. (2001), con disoluciones de NaCl se alcanzarían, con razonable precisión, succiones de 3 a 75 MPa. Por otro lado, Greenspan (1977) y OIML (1996) proporcionan información relativa a los rangos de humedad relativa fijados por distintas soluciones saturadas en sales seleccionadas (Tabla 3.2). El rango de humedades cubierto a lo largo de las determinaciones fue desde ~33 hasta el 99.4 %.

Solución	Mineral	HR <sub>25</sub> (%)	Ref	Log( $\Psi_{25}$ )	$\frac{\partial \Psi}{\partial T}$
NaCl 0.3 m	-	99.02	1	0.111	0.004
NaCl 0.8 m	-	97.43	1	0.548	0.01
$\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.21 m (2%)	-	99.39	2	0.058	0.01
$\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.42 m (4%)	-	98.71	2	0.271	0.01
$\text{K}_2\text{SO}_4$	Arcanita	97.3±0.5	3	0.575±0.090	0.09
$\text{KNO}_3$	Nitro	93.6±0.6	4	0.958±0.044	0.36
NaCl	Halita	75.3±0.2	3	1.590±0.004	0.19
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Nitromagnesita	52.9±0.2	4	1.941±0.002	1.04
$\text{K}_2\text{CO}_3$	Carbonato de K	43.2±0.4	3	2.061±0.005	0.35
$\text{MgCl}_2$	Bischofita	32.8±0.2	3	2.185±0.003	0.73

**TABLA 3.2.** Humedades relativas y logaritmo de la succión impuesta (MPa) por las soluciones empleadas en la determinación de la curva de retención de los serrines de granito (muestra tipo M1). Valores de referencia a 25 °C La variación de la succión frente a la temperatura se expresa en MPa/°C. Referencias: 1: Romero et al. (2001); 2: Pintado (2002); 3: OIML (1996); 4: Greenspan (1977)

El procedimiento experimental que se siguió en la determinación de las curvas de retención se describe brevemente a continuación. En cada una de las campanas de succión controlada (Fig. 3.5) se situaron cinco probetas de muestras de serrín compactado hasta una densidad seca equivalente a la del óptimo Próctor normal (Barrientos et al., 2004). Para la compactación se empleó una herramienta especial consistente en un cilindro perforado y dos vástagos para la compresión de los serrines que se muestra en la figura 3.6. El peso de cada una de las probetas fue controlado antes de iniciar el ensayo así como tras su finalización. La masa de agua de las probetas se determinó por pesada tras el secado de las mismas en una estufa a 105 °C durante 24 h. Para cada una de las disoluciones, la duración del ensayo se prolongó un mínimo de 14 días y en las campanas con mayor humedad relativa se emplazaron psicrómetros acoplados a un sistema de adquisición de datos multicanal PSYPRO, manufacturado por Wescor Inc, para la medida simultánea de la succión y

la temperatura. Las medidas de los psicrómetros (hasta  $-8\text{MPa}$ ) sirvieron para verificar la estabilidad de la humedad relativa impuesta por las distintas soluciones así como para determinar el momento a partir del cual se podía considerar equilibrado el serrín con la atmósfera de la campana (unas dos semanas).



**FIGURA 3.5.** Aspecto de una parte de la batería de campanas de desecación empleadas en los ensayos de determinación de la curva de retención de los serrines de granito. El cable que sale de cada una de las campanas está conectado a un psicrómetro para la medida en continuo de la succión y la temperatura



**FIGURA 3.6.** Vaso de compactación de las probetas de serrín. El diámetro del cilindro es 1 cm y el volumen de la probeta compactada de  $2.12\text{ cm}^3$ .

### **3.11 CARACTERIZACIÓN GEOTECNICA**

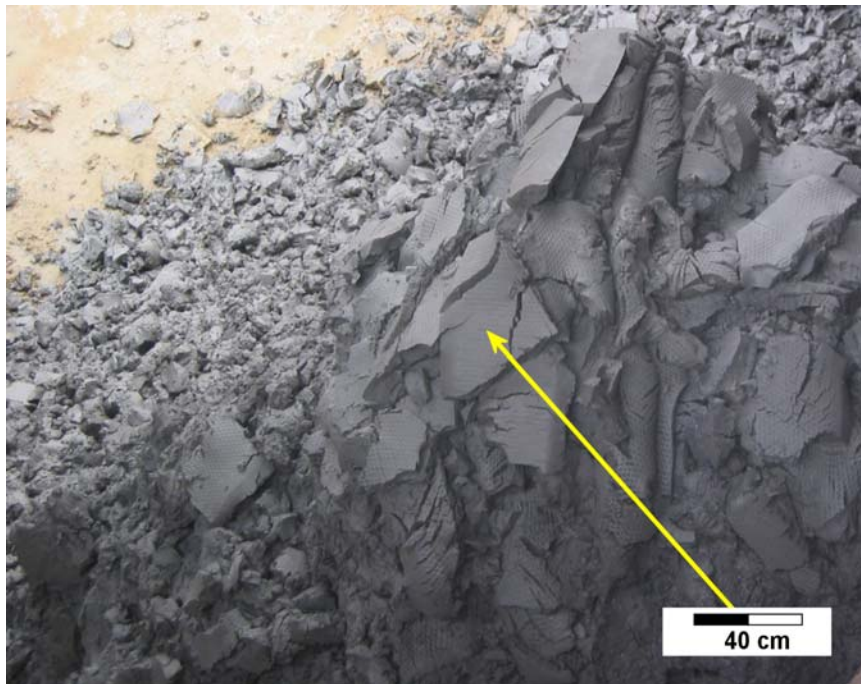
Dentro del marco de estudio de este material se desarrolla un trabajo paralelo centrado en la caracterización geotécnica, en el cual se han realizado numerosas determinaciones (Densidad y Humedad Natural, Límites de Atterberg, Compactación Próctor, Resistencia, Índice CBR, Resistencia al Corte, consolidación, etc...) (Barrientos et. al ,2004; Barrientos, tesis doctoral en preparación).

*CAPÍTULO 4*  
*CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE*  
*LOS SERRINES DE GRANITO*

A continuación se hace una descripción de los resultados obtenidos en la caracterización geoquímica de las muestras de serrín de granito aplicando las técnicas descritas en el capítulo 3.

#### 4.1 DESCRIPCIÓN DEL MATERIAL

Las muestras de serrín de granito presentan un color grisáceo y aspecto homogéneo, con un alto contenido de agua debido a las técnicas de corte y separación empleadas (Fig. 4.1) A simple vista, no se observan agregados. Los lodos son inodoros y su resistencia seca puede calificarse como baja. Asimismo, su consistencia cerca del límite plástico es baja, lo cual es indicativo de una plasticidad media a baja.



**FIGURA 4.1.** Vista general de los serrines de granito a la salida de los filtros-prensa (M3). Las tortas que se observan en primer plano tienen unas dimensiones aproximadas de 40x40 cm.  
Empresa de transformación de Atios (Pontevedra)

Cuando los serrines de granito son expuestos al aire, sobre ellos se producen una serie de transformaciones. En primer lugar, cuando los serrines se extienden sobre una bandeja en una atmósfera moderadamente seca del laboratorio, con una humedad relativa en torno al 60 %, se produce un cambio de consistencia debido a la pérdida de agua por evaporación (Fig. 4.2). En dicho proceso, los serrines tienden a formar grumos fácilmente disgregables con la

mano y se aprecia una rápida pérdida de agua que evidencia la baja capacidad de succión que ejercen los serrines.



**FIGURA 4.2.** Aspecto de los serrines de granito (muestra tipo M1) tras un periodo de exposición al aire en el laboratorio. Los fragmentos más grandes que se observan en la imagen tienen un diámetro aproximado de 3 cm y se disgregan en polvo al ejercer una moderada presión con los dedos.

Cuando los serrines de granito se mantienen en condiciones tales que sea posible su aireación pero con una mínima pérdida de humedad (p, ej. en bolsas de plástico abiertas con poca superficie expuesta) dentro de él tienden a formarse costras y concreciones de oxihidróxidos de Fe cuyo tamaño puede alcanzar varios centímetros en el transcurso de unos tres meses (Fig. 4.3). Estas costras y concreciones (*hardpans*) pueden ser observados también sobre el terreno, en particular cuando los acopios de serrín se almacenan a la intemperie.

Es interesante destacar el papel de los *hardpans* en cuanto al comportamiento de los serrines ya que son varios los ámbitos de su influencia:

- Cuando dan lugar a concreciones dentro de los propios serrines, mejoran su resistencia debido a que presentan mayor cohesión y su rugosidad superficial es muy alta. Cuando se forman costras superficiales, éstas contribuyen a impermeabilizar la superficie, limitando la infiltración de agua y mejorando la resistencia a la erosión



de los serrines expuestos en taludes por acción de la escorrentía superficial.

- Los oxihidróxidos de Fe son eficaces secuestradores de metales y otros contaminantes.
- Puesto que la formación de las costras implica un aumento de volumen, existe la posibilidad de que en obras de tierra en las que se empleen serrines se produzcan modificaciones de geometría indeseadas (p. ej. levantamiento de capas compactadas) o incluso que se desarrollen caminos para el flujo preferente del agua.



**FIGURA 4.3.** Costra de óxihidróxidos de Fe formada a partir de la oxidación de la granalla presente en los serrines cuando estos son expuestos a la atmósfera, manteniendo altos contenidos de humedad.

## 4.2 MINERALOGÍA

Cada una de las muestras de serrín seleccionadas fue analizada mediante difracción de rayos-X (Figura 4.4). Las determinaciones han permitido identificar los minerales típicos en roca ígnea, ácidos e intermedios (principalmente cuarzo, microclina, plagioclasa, biotita, moscovita y clorita) así como otros minerales secundarios, formados durante el secado y carbonatación de los serrines (calcita) o bien como producto de la oxidación de la granalla y virutas de fleje (green rust).

Desde un punto de vista cualitativo, la mineralogía identificada mediante difracción de rayos-X presenta muy pocas diferencias entre las distintas muestras estudiadas si bien la técnica no es lo suficientemente sensible como para poder identificar pequeñas variaciones en la proporción de los distintos minerales que componen los lodos. No obstante, sí es posible observar la escasa cantidad de calcita presente en la muestra M4, lo cual es indicativo de la ausencia de cal durante el proceso de corte con disco.

La figura 4.5 muestra el resultado de una difracción efectuada sobre la muestra HC (de hidrato de cal). Es interesante observar la destacada presencia de calcita (Cc) en el difractograma, en contraste con las menores intensidades relativas de portlandita (Po) y cuarzo (Q). De ser representativa esta observación, la propia lechada de cal que se vierte sobre los telares durante el corte de las tablas incorporaría una significativa proporción de calcita que, en el proceso de separación de los finos del agua de recirculación, se mezclaría con los lodos.

El método tradicional de corte en telar implica el chorreado sobre los flejes durante el proceso de aserrado de una lechada de cal cuyo papel, de acuerdo con la información disponible (Silva et al., 2000; ANGE, 2002), sería ayudar a mantener en suspensión la granalla y los propios lodos de corte así como imponer un pH lo suficientemente alcalino como para evitar la oxidación del acero y el manchado de los tableros aserrados.

La dosificación de cal para el aserrado de bloques varía entre los distintos centros de labor entre 10 y 15 g cal/L (ANGE, 2002).



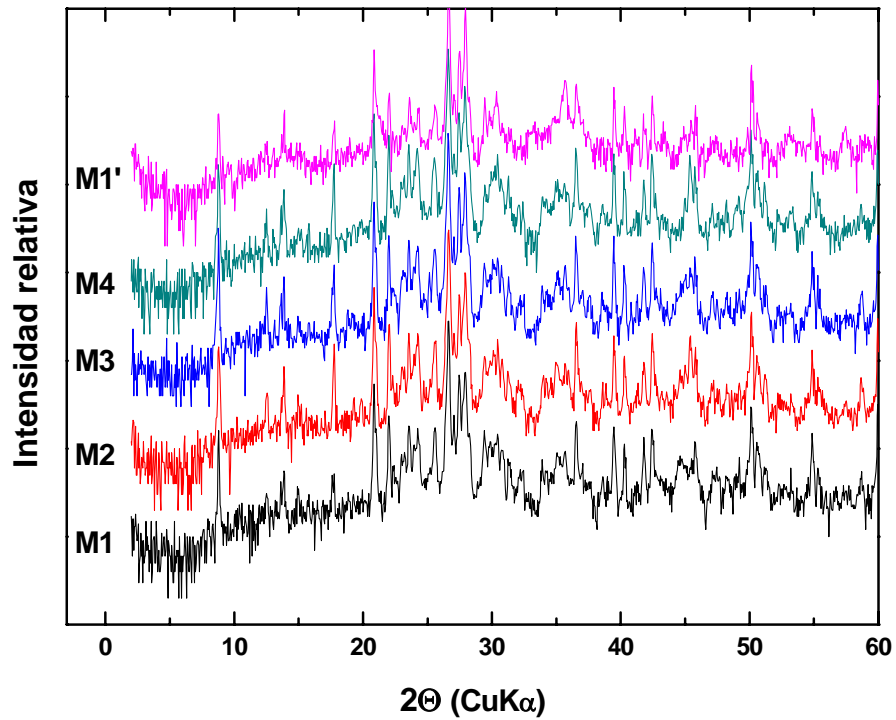


FIGURA 4.4. Difractogramas de las muestras de serrín de granito cortados en telar (M1, M2 y M3) y con disco (M4). La muestra M1' es una muestra tipo M1 pero envejecida al aire de modo que sobre ella se han formado costras de óxidos de Fe producto de la oxidación de la granalla.

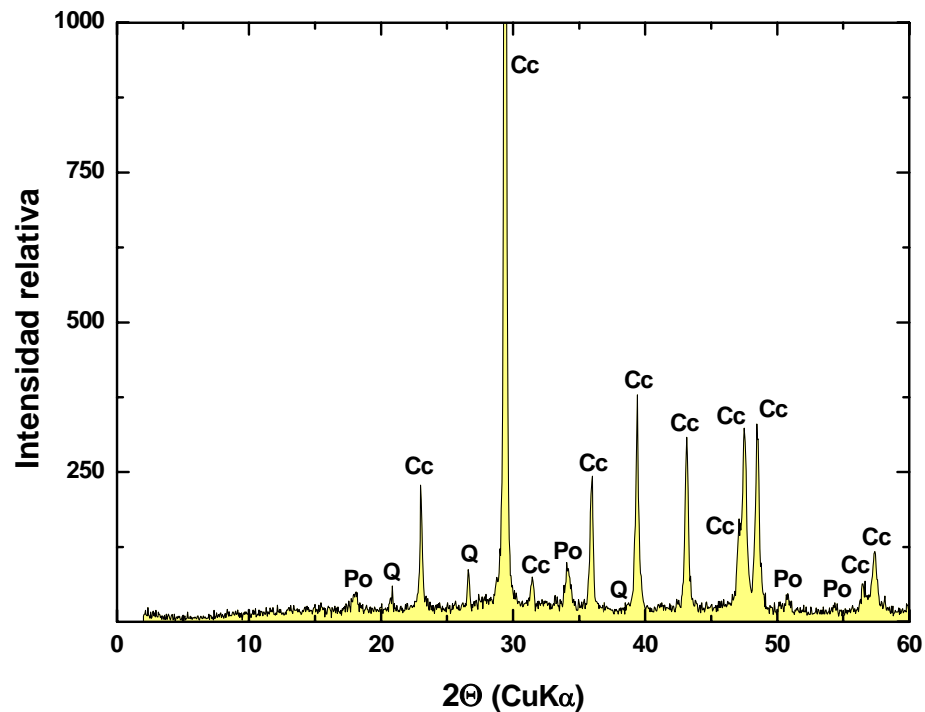
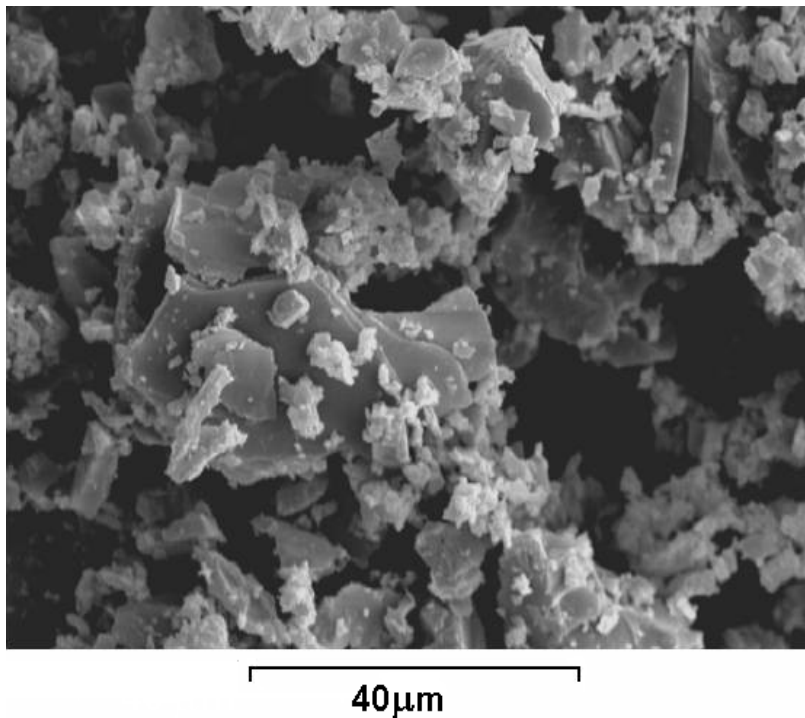


FIGURA 4.5. Difractograma de la muestra HC (hidrato de cal) en la que se puede apreciar la presencia de calcita (Cc), portlandita (Po) y trazas de cuarzo (Q)

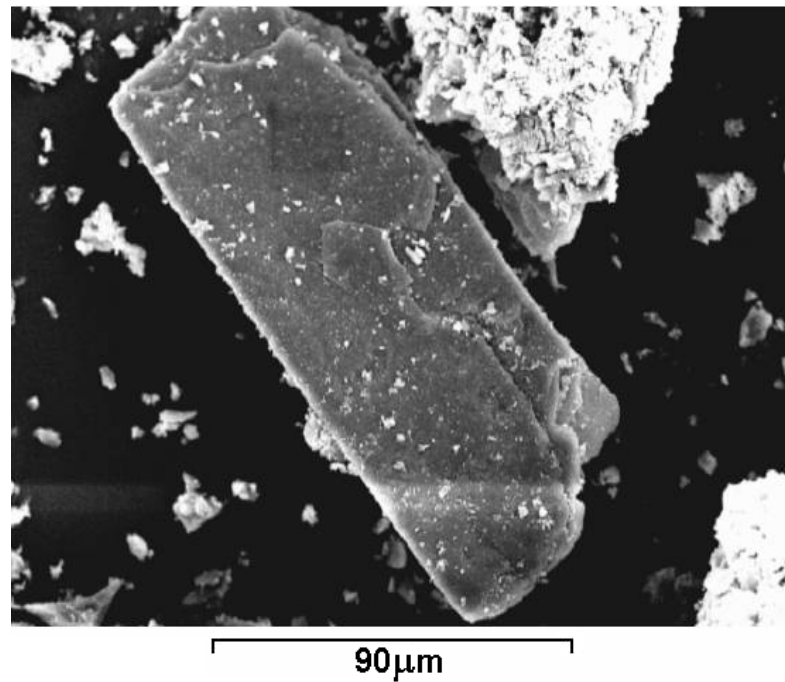
### 4.3 MORFOLOGÍA Y MORFOMETRÍA

Las figuras 4.6 y 4.7 muestran imágenes características del serrín de granito y de los granos que lo componen. Los granos presentan una marcada angularidad, resultado del proceso de corte (por fricción). Asimismo, en el caso de minerales que presentan exfoliación (planos de rotura preferente), la forma de los granos está condicionada por la orientación cristalográfica de los planos de exfoliación de modo que se pueden reconocer con frecuencia formas geométricas precisas, frecuentemente asociadas a los cristales de feldespato.

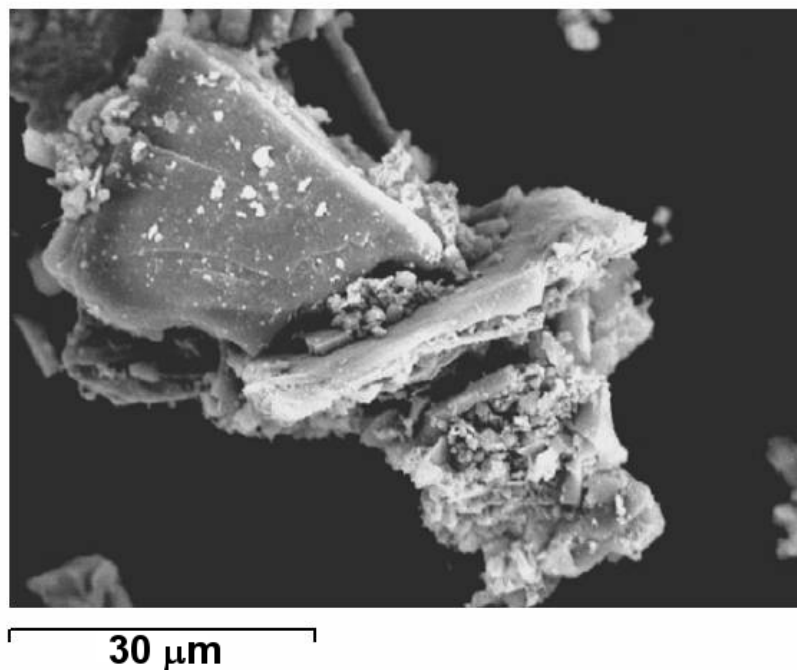
También se puede observar que los cristales de mayor tamaño tienden a estar rebozados por otros cristales más pequeños y que éstos, a su vez, tienden a formar agregados grumosos (Fig. 4.8). Este hecho refleja otra característica intrínseca de los serrines y es que el proceso de corte ha expuesto a la superficie planos de átomos que antes del corte se encontraban rodeados de otros átomos. La rotura de los cristales determina que las caras superficiales de los granos no sean eléctricamente neutras por lo que estos tienden a atraerse mutuamente de acuerdo con las correspondientes cargas electrostáticas.



**FIGURA 4.6.** Imagen SEM (SE) de una muestra de serrines de granito. Observar las distintas familias de tamaños de grano y la angularidad de los mismos resultado de un proceso de corte por rozamiento. El hecho de que los granos pequeños rebocen a los más grandes es indicativo de la existencia de cargas eléctricas superficiales no saturadas.



**FIGURA 4.7.** Imagen SEM (SE) de un grano monomineral idiomórfico de feldespato potásico. Observar que las superficies del cristal se corresponden con los planos de exfoliación del mineral



**FIGURA 4.8.** Imagen SEM (SE) de un pequeño agregado de partículas de la muestra M1. La partícula grande de la parte superior izquierda es un cristal de feldespato potásico mientras que la partícula tabular es de biotita. La parte inferior derecha es otro agregado conformado por cuarzo y feldespatos (plagioclasas y feldespato potásico).

Con el propósito de describir las propiedades morfológicas y la composición química de la granalla utilizada en el proceso de corte en telar, se sometió una muestra de este material (Talleres Fabio Murga HiFi ®) a observación microscópica (Fig. 4.9).

Se observa que los granos de granalla poseen una forma subangular, apreciándose con claridad las superficies de rotura generadas durante su manufactura. La figura 4.10 muestra un espectro EDS típico de los granos analizados y en él se puede observar la presencia de los elementos químicos indicados por el fabricante y reflejados en la Tabla 4.1.

La granalla comúnmente empleada en las operaciones de corte con telar tiene un diámetro nominal promedio de 0.9 a 1.2 mm. Por otro lado, la dosificación de granalla junto con el agua cambia en función del centro de labor, el tipo y antigüedad del telar así como con las preferencias de sus operadores. De acuerdo con ANGE (2002), la tendencia de los últimos años ha sido incrementar la dosificación granalla en el agua, alcanzando valores de granalla útil ( $\phi > 0.4$  mm) de hasta 135 g/L.

De acuerdo con la información proporcionada por Talleres Fabio Murga S.A., la composición de la granalla tipo HiFi ® queda representada en la Tabla 4.1.

Elemento	Composición
C	0.85 - 1.20 %
Mn	0.60 - 1.20 %
Si	0.40 - 1.20 %
S	0.050 % (Max.)
P	0.050 % (Max.)

**TABLA 4.1.** Composición química certificada (SAE J827), expresada como % en peso, de elementos seleccionados de la granalla tipo HiFi ® de los Talleres Fabio Murga, S.A. (<http://www.fabiomurga.com>)

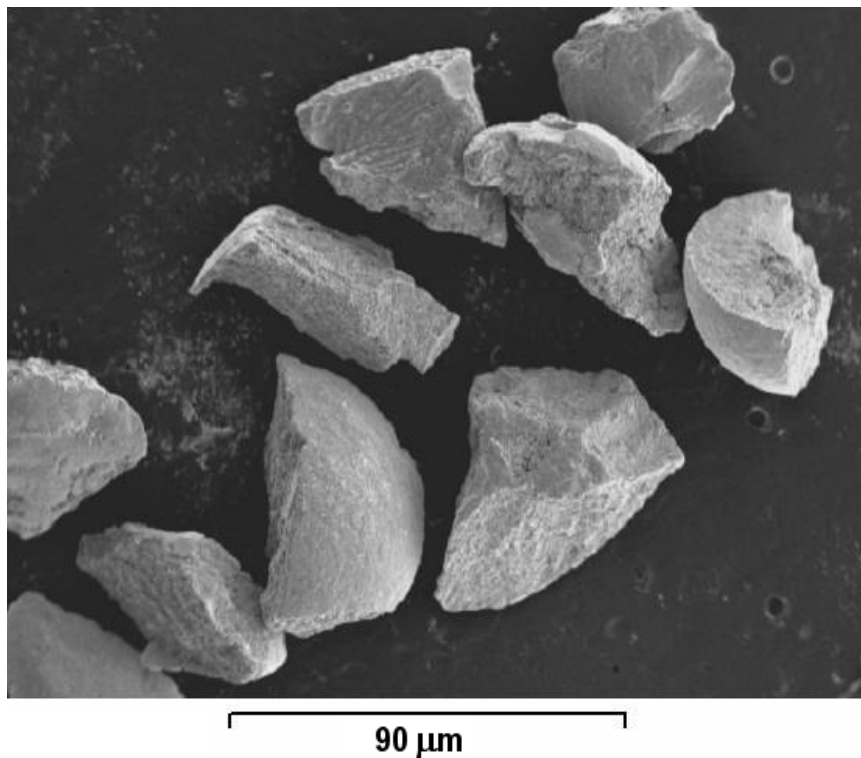
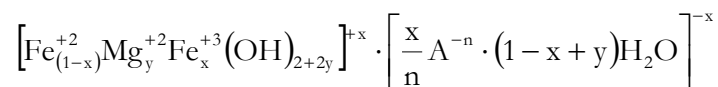


FIGURA 4.9. Imagen SEM (SE) de diversos granos de granalla manufacturada por Talleres Fabio Murga, S.A.

La observación microscópica de los serrines de granito ha permitido identificar la presencia de un conjunto de minerales que, colectivamente, reciben el nombre de green rust o costras verdes (Fig 4.11). Se trata de una serie de minerales de Fe<sup>+2</sup>-Fe<sup>+3</sup> isoestructurales con la piroaurita (grupo de la hidrotalcita) y con una estructura en capas de hidróxido (tipo brucita) e interláminas en las que entran distintos aniones (preferentemente Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub>, CO<sub>3</sub> y C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Su fórmula general puede resumirse como:



en la que A<sup>-n</sup> representa a distintos aniones intercalados.

Los minerales tipo green rust suelen clasificarse en dos grupos en función de la naturaleza del anión interlaminar. Así se habla de las green rust de tipo 1 (GR1) cuando en la interlámina entran aniones planos (cloruro o carbonato) y de tipo 2 (GR2) cuando los aniones no son planos (sulfato).

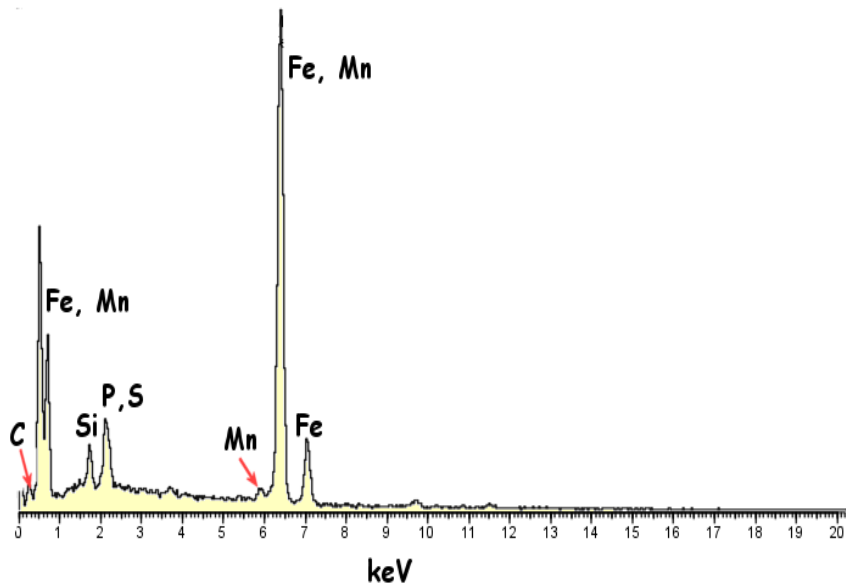


FIGURA 4.10. Espectro EDS correspondiente a un análisis cualitativo de una partícula de granalla Fabio Murga. No se aprecia la presencia de componentes distintos a los indicados en la composición de referencia del fabricante (ver Tabla 3.4).

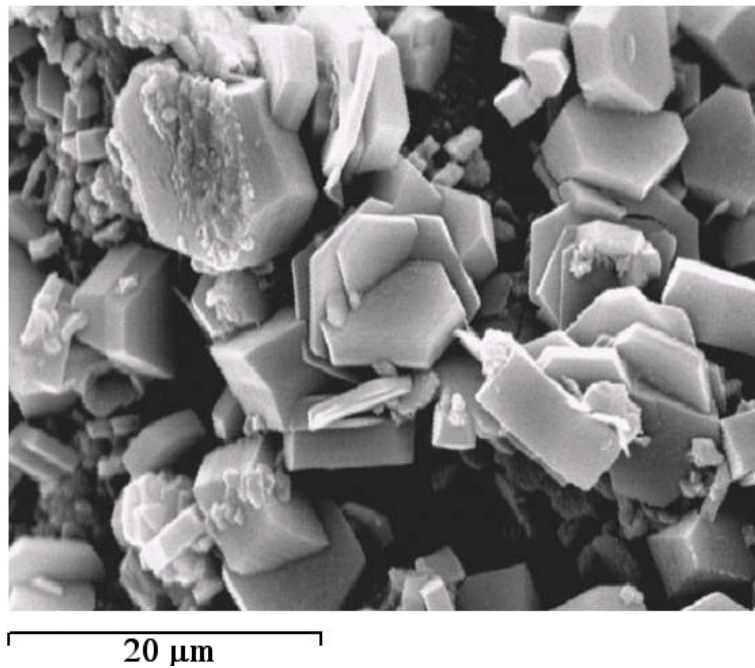


FIGURA 4.11. Imagen SEM (SE) obtenida mediante microscopía electrónica de barrido de agregados de green rust, producto de la oxidación de la granalla y virutas de fleje de los serrines.

De acuerdo con la bibliografía disponible (McGill et al., 1976; Legrand et al., 2001; Géhin et al., 2002; Peulon et al., 2003) los cristales de green rust tienen morfología típica hexagonal, característica que se puede observar con claridad en la figura 3.7

De acuerdo con la composición química del agua de los lixiviados realizados sobre las muestras de serrín de granito, las altas relaciones  $\text{CO}_3/\text{Cl}$  y  $\text{CO}_3/\text{SO}_4$  (entre 1.0 y 2.5 la primera y entre 2.2 y 4.5 la segunda) favorecen la formación de  $\text{GR1}(\text{CO}_3^-)$ . Además, de acuerdo con Refait et al. (1997), cuando durante la oxidación de fases de  $\text{Fe}^{+2}$  a partir de una solución, en ésta están presentes, de forma simultánea, los aniones carbonato y sulfato, la fase  $\text{GR1}(\text{CO}_3^-)$  tiende a formarse con preferencia sobre la  $\text{GR2}(\text{SO}_4^-)$  salvo cuando la proporción de carbonato acuoso disponible no es suficiente para oxidar todo el  $\text{Fe}^{+2}$  disponible. En estos casos, siempre de acuerdo con estos autores, es posible observar la coexistencia tanto de  $\text{GR1}(\text{CO}_3^-)$  como de  $\text{GR2}(\text{SO}_4^-)$ . Por otro lado, Ona-Nguema et al. (2004) han mostrado que, en presencia de bacterias catalizadoras de procesos de corrosión (cf. *Shewanella putrefaciens*), la formación de  $\text{GR1}(\text{CO}_3^-)$  vs.  $\text{GR2}(\text{SO}_4^-)$  depende de la relación, R, existente entre concentraciones de  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^-$  ( $R = [\text{HCO}_3^-]/[\text{SO}_4^-]$ ). Así, cuando  $R \geq 0.17$  la fase  $\text{GR1}(\text{CO}_3^-)$  se forma con carácter exclusivo mientras que cuando  $R < 0.17$ ,  $\text{GR1}(\text{CO}_3^-)$  y  $\text{GR2}(\text{SO}_4^-)$  tienden a coexistir.

La presencia de green rust como producto de la oxidación (corrosión) de la granalla y virutas de fleje es importante puesto que se ha descrito en múltiples ocasiones su destacado papel en la reducción de muy diversos compuestos (Hansen et al., 1994, 1996; Erbs et al., 1999; Génin et al., 2001).

#### 4.3.1 Superficie Específica

La superficie específica de una partícula,  $S_e$ , es la relación que existe entre su área y el volumen que ocupa.

La figura 4.12 muestra las isotermas de adsorción/deserción de  $\text{N}_{2(g)}$  en las cuatro muestras de referencia analizadas. Se puede observar que, en todos los casos las curvas son de tipo II, característica de materiales no porosos. Por otro lado es de destacar la mínima magnitud de la histéresis en el proceso de desorción.

A partir de dichas isotermas se ha calculado el valor de la superficie específica BET de cada muestra, cuyos valores quedan recogidos en la Tabla 3.2. En ella, B&M hace referencia al cálculo teórico de la superficie específica

empleando un modelo empírico (Brantley y Mellott, 2000). La  $S_e$  fue ponderada de acuerdo con la proporción de las distintas fracciones granulométricas presentes en los serrines.

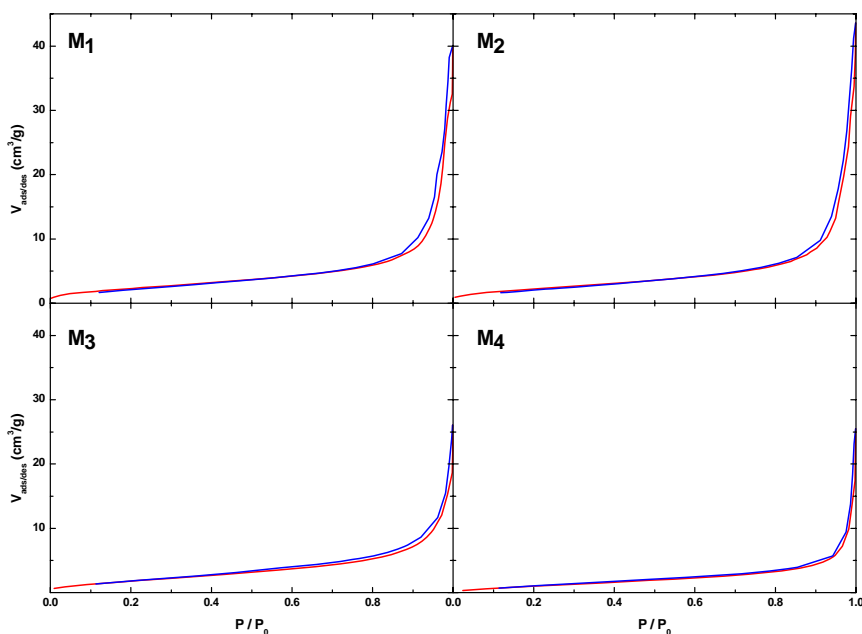


FIGURA 4.12. Isothermas de adsorción (rojo) y desorción (azul) de  $N_2(g)$  en las cuatro muestras de referencia analizadas. Las muestras M1, M2 y M3 son serrines de telar. La muestra M4 es un serrín de corte con disco.

Muestra	Se, BET	Se, B&M
M1	$10.15 \pm 1.63$	7.71
M2	$8.68 \pm 0.03$	7.56
M3	$7.70 \pm 0.46$	7.31
M4	$6.10 \pm 1.56$	7.24

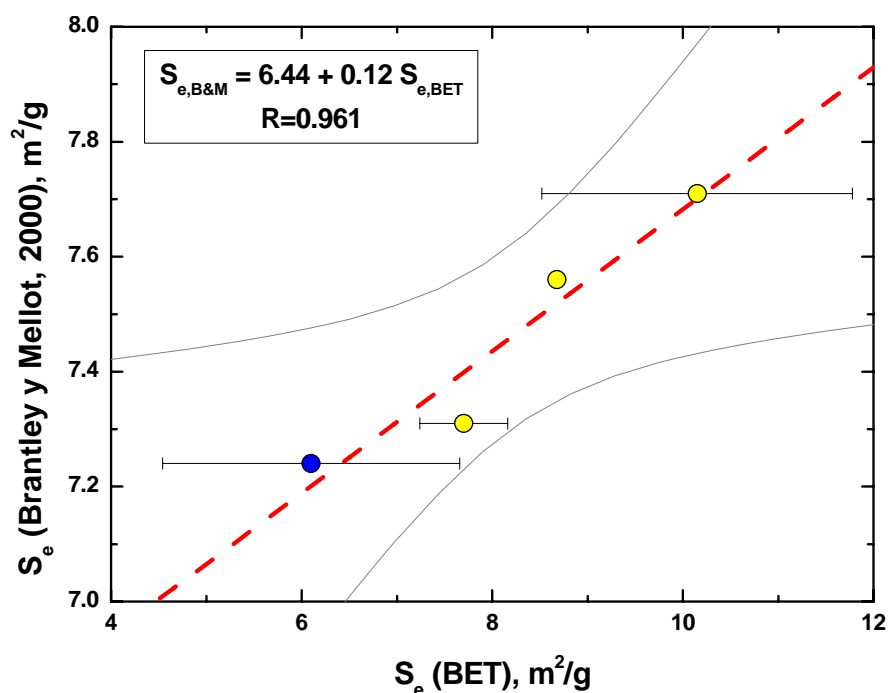
TABLA 4.2. Superficie específica BET de las distintas muestras de serrín de granito analizadas. M1, M2 y M3, serrines de corte de telar; M4 serrín de corte con disco. ( $m^2/g$ )

Desde un punto de vista descriptivo, el valor de las superficies específicas medidas son bajas por comparación con la de otros materiales geológicos (p. Ej. óxidos de Fe: 45 a 169  $m^2/g$ ; illita: 65 a 100  $m^2/g$ ; arcillas esmectíticas: 600 a 800  $m^2/g$ ; Langmuir, 1997).

El modelo de Brantley y Mellott (2000) reproduce aceptablemente los valores medidos (Fig. 4.13). En realidad el modelo empírico de dichos autores



se calibró sobre muestras trituradas mecánicamente de distintos minerales, muchos de ellos análogos a los presentes en los serrines estudiados. De ese modo, la similitud en los materiales y características morfológicas de los granos justificaría su mejor aplicabilidad a los serrines de granito.



**FIGURA 4.13.** Correlación entre las determinaciones experimentales de superficie específica BET y el modelo de Brantley y Mellot (2000). Los círculos de color amarillo son muestras de serrín de telar mientras que la azul es serrín de corte con disco. La línea discontinua de color rojo representa la función de ajuste mientras que las curvas continuas verdes determinan el intervalo de confianza del ajuste ( $2\sigma$ )

Desde el punto de vista aplicado en la caracterización de los serrines de granito, la superficie específica constituye un parámetro relevante en relación a la determinación de la superficie reactiva de minerales así como de su capacidad de retención/liberación de contaminantes.

#### 4.4 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL, TERMOGRAVIMETRÍA + IR

Para la realización de las determinaciones termogravimétricas se seleccionó una muestra representativa de los serrines de telar (muestra M1). Con ella se efectuaron dos determinaciones: una con atmósfera óxica (aire) y anóxica ( $N_2$ ). La figura 4.14 muestra las curvas asociadas a la pérdida de masa (expresado como %), la derivada de la variación de masa observada respecto de la temperatura (ambas abajo) y la curva de temperatura diferencial (arriba).

Se observa la clara existencia de una pérdida de masa a temperaturas inferiores a 100 °C y hasta ~160 °C, consecuencia de la evaporación de agua interparticular y adsorbida a su superficie. Ello es coherente con los espectros de IR medidos (Figs. 4.15 y 4.16, abajo).

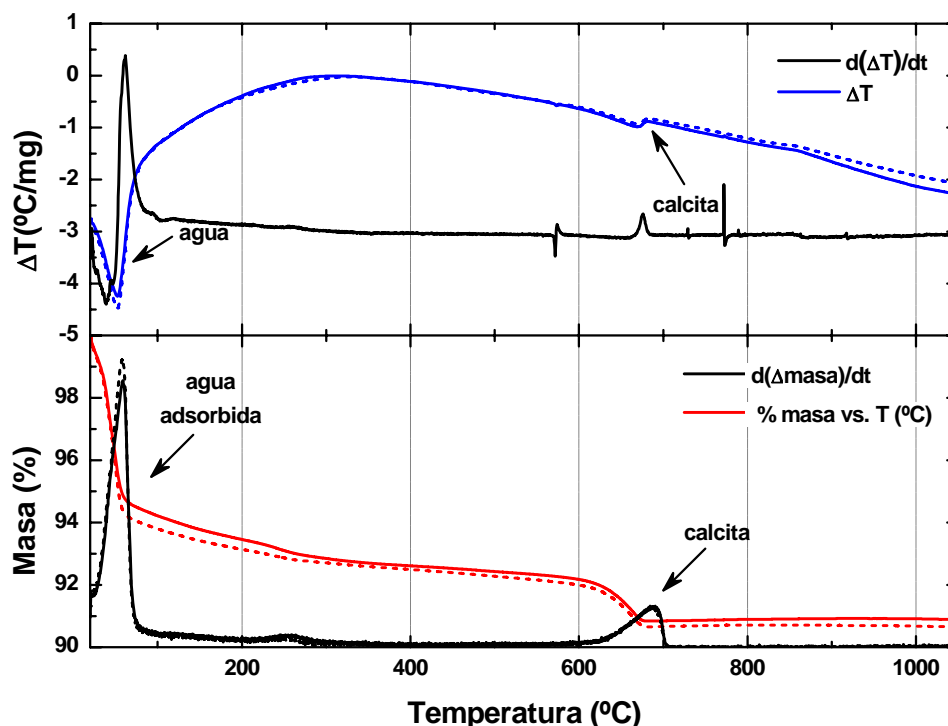


FIGURA 4.14 Resultados del análisis térmico diferencial y termogravimétrico efectuado sobre una muestra de serrín de granito procedente de telares de corte (M1). La línea continua representa los resultados del análisis con atmósfera de aire mientras que la punteada corresponde a una atmósfera de  $N_2$

A medida que la temperatura aumenta, la pendiente de la pérdida de masa tiende a disminuir. Alcanzados los 250 °C, la tasa de variación de masa con la temperatura es prácticamente constante. Estas dos etapas deben estar asociadas a la deshidratación progresiva de distintos minerales presentes en el lodo, incluyendo hidróxidos de Fe y diversos filosilicatos. A partir de los 600 °C se observa de nuevo una apreciable pérdida de masa, la cual es evidente hasta superados los 700 °C. La espectrometría IR indica que el gas desprendido es fundamentalmente  $CO_2$ , por lo que cabe atribuir el fenómeno a la decarbonatación de carbonatos (calcita).

Los resultados de ATD/TG e IR obtenidos con la misma muestra en atmósfera óxica (aire) y anóxica ( $N_2$ ) son virtualmente idénticos y tan solo se aprecia un débil aumento de masa por encima de 700 °C en el análisis de la

muestra ensayada en presencia de aire. Este aumento de masa es atribuible a la oxidación de la granalla.

La pérdida de peso asociada a la decarbonatación de los carbonatos presentes en la muestra permite cuantificar su abundancia en la misma. De ese modo se observa que este valor rondaría ~1.6 % en peso, el cual contrasta muy bien con el valor de 1.45 % equivalentes de  $\text{CaCO}_3$  derivado a partir de las determinaciones para la misma muestra basadas en análisis elemental (Tabla 4.7)

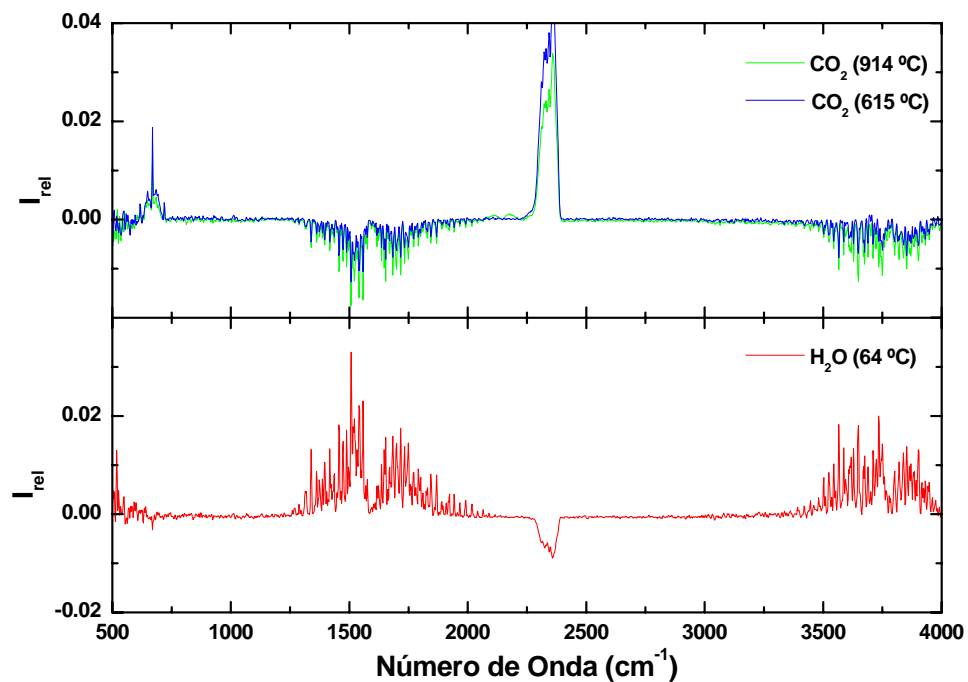
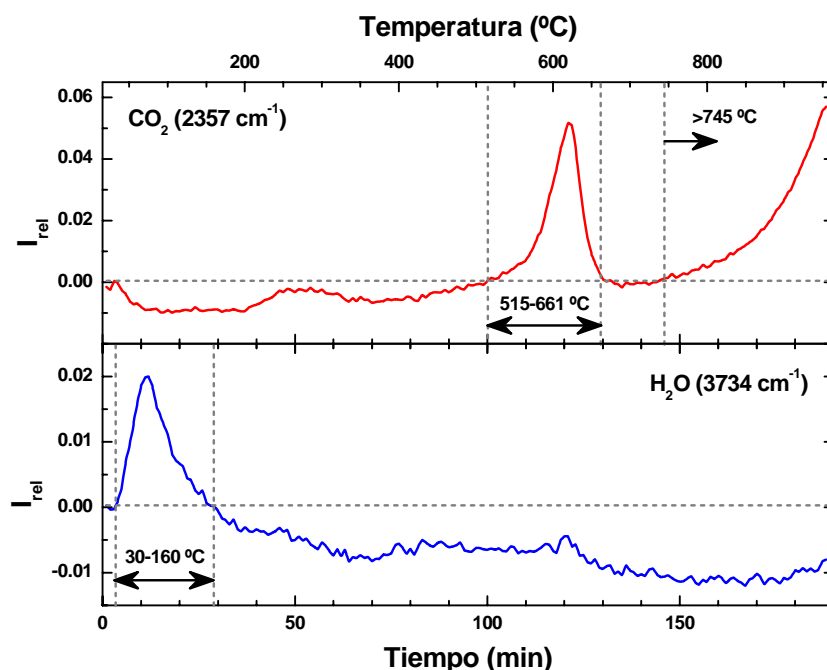


FIGURA 4.15. Espectros de infrarrojo obtenidos a lo largo de los ensayos termogravimétricos. En la mitad superior del gráfico se presenta el espectro obtenido a 615 y 914 °C ( $\text{CO}_2$ ) mientras que el inferior corresponde a 64 °C ( $\text{H}_2\text{O}$ )



**FIGURA 4.16.** Variación de intensidad relativa en función de la temperatura para dos números de onda seleccionados asociados al  $CO_2$  (arriba) y el agua (abajo). Los rangos de temperatura indican el inicio y fin, respectivamente de la liberación de esos dos gases durante el calentamiento con rampa constante de 5K/minuto.

#### 4.5 COMPOSICIÓN QUÍMICA: ELEMENTOS MAYORES Y TRAZA

De acuerdo con las técnicas descritas en el capítulo 3, se analizó la composición química de las muestras de serrín de granito seleccionadas (M1, M2, M3 y M4, Tabla 4.3). La composición de los elementos mayores refleja de forma precisa la composición química de la roca ígnea de la cual proceden los serrines. Teniendo en cuenta que el granito tipo “*Rosa Porriño*” es uno de los productos con mayor relevancia de la comarca, se ha realizado un análisis cuantitativo preciso de la concentración de los distintos elementos mayores y traza (Tablas 4.3 y 4.4) con el objetivo de poder comparar los resultados con los obtenidos para el serrín de granito.

La cal empleada en el proceso de corte en los telares de la muestra tipo M1 también ha sido analizada y los resultados se presentan en la Tabla 4.3. Como cabe esperar, el componente mayoritario de la cal es el  $CaO$ , seguido de una cierta proporción de  $SiO_2$  (~4%) y  $SO_3$  (~0.9 %), previsiblemente como sulfato.

Muestra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO
M1	66.1	13.0	6.60	5.40	4.70	3.01	0.52	0.23	0.13	0.082
M2	66.0	14.4	6.00	4.20	4.80	3.22	0.50	0.25	0.37	0.071
M3	67.5	13.6	5.30	3.60	5.00	3.00	0.39	0.26	0.23	0.069
M4	69.7	15.8	1.59	1.80	4.50	4.00	0.50	0.18	0.20	0.031
RP	71.9	13.7	2.55	0.94	6.94	3.34	0.25	0.20	0.05	0.025
HC	4.0	1.2	0.58	54.2	0.40	0.07	0.40	0.05	0.02	0.008
	Cl	SO <sub>3</sub>	BaO	Rb <sub>2</sub> O	ZrO <sub>2</sub>	CuO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrO		
M1	0.055	0.059	0.046	0.026	0.021	0.014	0.014	0.012		
M2	0.083	0.047	0.046	0.033	0.018	0.015	0.011	0.011		
M3	0.105	0.037	0.034	0.031	0.018	0.009	0.013	0.010		
M4	0.024	0.021	0.038	0.030	0.011	0.006	n.d.	0.021		
RP	n.d.	n.d.	0.030	0.030	n.d.	0.011	0.050	0.006		
HC	n.d.	0.85	n.d.	0.002	n.d.	0.012	n.d.	0.023		
	ZnO	NiO	PbO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO	PPC			
M1	0.009	0.008	0.005	0.004	n.d.	n.d.	aumento			
M2	0.009	0.007	0.004	0.003	n.d.	n.d.	aumento			
M3	0.013	0.006	n.d.	0.006	n.d.	n.d.	0.670			
M4	0.012	0.008	0.007	0.002	0.003	0.022	1.490			
RP	0.010	n.d.	n.d.	0.007	n.d.	n.d.	n.d.			
HC	0.025	0.004	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	38.1			

TABLA 4.3. Composición química (% en peso) de los elementos mayores y algunos elementos traza de los serrines de granito determinados mediante fluorescencia de rayos X. PPC: pérdida por calcinación; n.d.: no determinado; M1, M2, M3: serrines de telar; M4: serrines de disco; RP: Rosa Porriño; HC: Hidrato de cal

La comparación entre las cuatro muestras de serrín (Figuras 4.17, 4.18 y 4.19) revela que el contenido de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es más alto en la muestra M4 mientras que los contenidos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO y C inorgánico (en menor medida también MnO) son más bajos que los de las muestras procedentes de los telares (M1, M2 y M3). Esto puede ser debido a dos motivos diferentes: A) variaciones en la litología de las rocas a partir de las cuales se generan los serrines; y B) ausencia de granalla y cal en las muestras cortadas con disco.

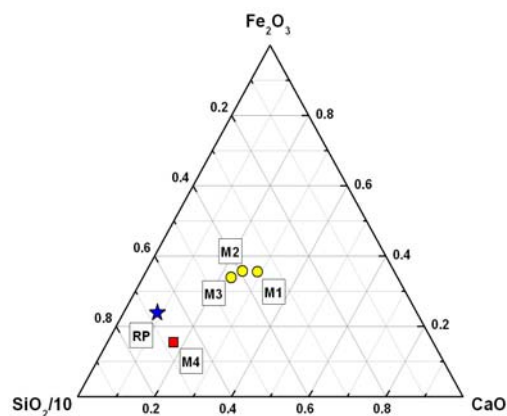
Muestra	V	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Sb	Ba	Hg	Pb	U
M1	27.3	141	118	207	50	9.4	<1	32.1	0.30	2.10	167	<0,1	36.5	4.0
RP	8.8	7.8	3.2	0.85	46	3.2	<1.2	1.9	0.081	0.23	81.2	<0.1	27.9	4.4

TABLA 4.4. Contenido en elementos traza de la muestra M1 y del granito tipo "Rosa Porriño" (en µg/g de serrín) determinado mediante digestión ácida e ICP.

De los resultados obtenidos mediante digestión ácida e ICP del granito tipo “Rosa Porriño” se observa que la roca natural tiene una apreciable concentración de metales tales como el Zn, Pb, Ba, Cr y V (tabla 4.4)

Aun considerando que los serrines de granito proceden de distintos tipos litológicos, vale la pena tomar nota de que la propia roca, por su composición intrínseca, contribuye a la concentración de metales potencialmente lixiviables de los serrines y, por tanto, no todos ellos serán el resultado de aportes antrópicos a través de los distintos elementos del ciclo productivo (flejes, granalla, cal y agua). No obstante, pese a que la roca contribuya al balance total de metales de los serrines, no es igual la facilidad con que estos pueden ser lixiviados de modo que el cambio en la matriz física (roca que se transforma en polvo mineral) puede favorecer, a priori, su movilización. Sin embargo, hay que tener en cuenta también que en el seno de los propios serrines o en el medio natural operan distintos procesos físico-químicos que condicionan la magnitud de la movilización de metales (a través de mecanismos de retención) así como su potencial toxicidad (a través de cambios en la especiación química).

En la Figuras 4.18 y 4.19 se muestra la comparación entre la composición (% peso) de los elementos mayoritarios y elementos traza del granito tipo “Rosa Porriño”, los serrines de corte con telar (muestras M1, M2 y M3) y con disco (M4). En el gráfico se incluye la composición del hidrato de cal (muestra HC). Los resultados relativos al hidrato de cal representados en las figuras así como la composición de los elementos mayoritarios y traza corresponden con los datos descritos en la tabla 4.3.



**FIGURA 4.17.** Proporciones de SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CaO en muestras de serrines de granito de telar (puntos amarillos) y de disco de corte (cuadrado rojo). La estrella de color azul representa la composición de un granito tipo Rosa Porriño. Notar que la proporción de sílice en las muestras ha sido dividida por 10 a fin de mejorar la visualización

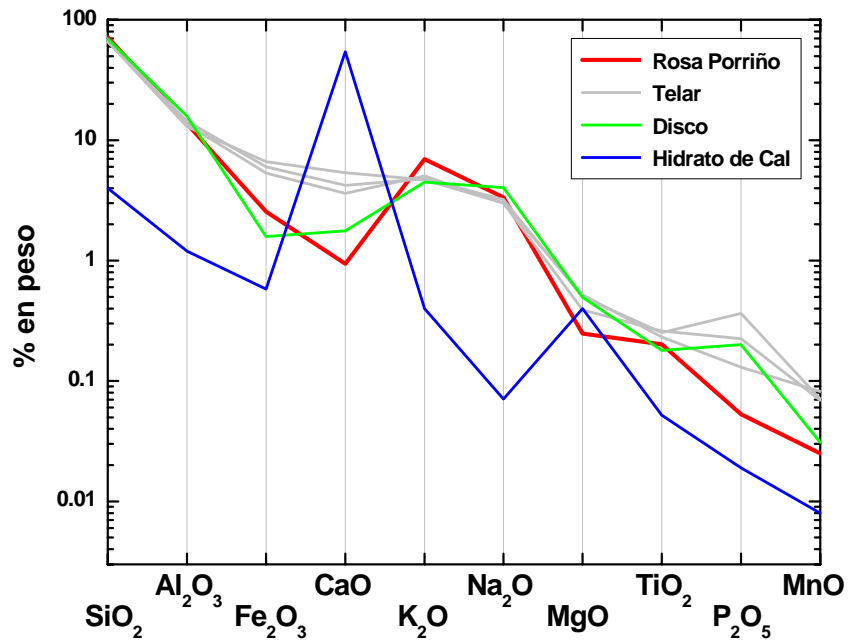


FIGURA 4.18 Comparación entre la composición de los elementos mayoritarios del granito tipo “Rosa Porriño” y los serrines de corte con telar (muestras M1, M2 y M3) y con disco (M4). También se incluye en el gráfico la composición del hidrato de cal (muestra HC)

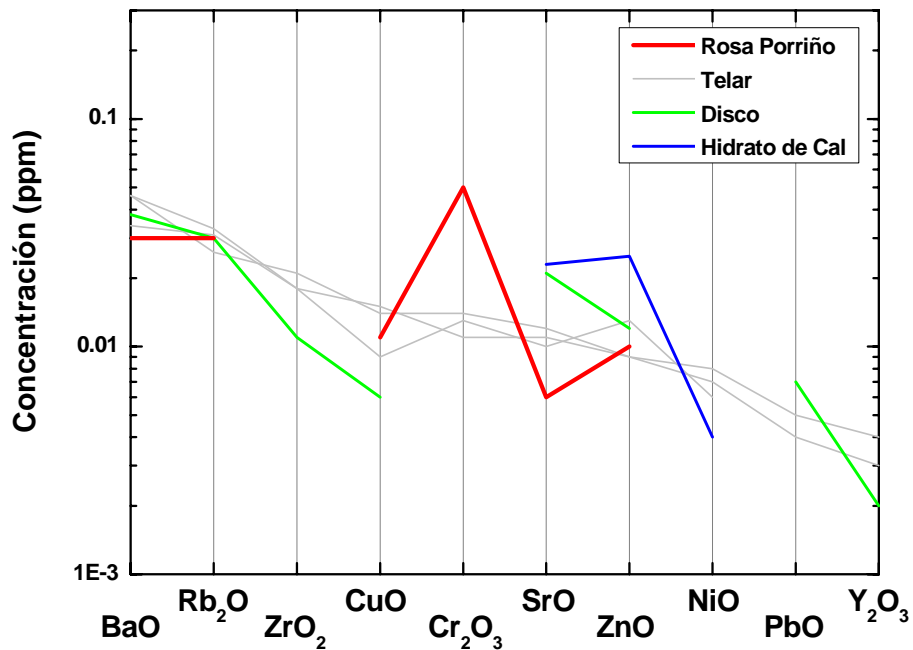


FIGURA 4.19 Comparación entre la composición de algunos elementos traza del granito tipo “Rosa Porriño” y los serrines de corte con telar (muestras M1, M2 y M3) y con disco (M4). También se incluye en el gráfico la composición del hidrato de cal (muestra HC).

#### 4.6 CONTENIDO EN CARBONO Y MATERIA ORGÁNICA

La Tabla 4.5 presenta los resultados de la determinación de carbono (total, orgánico e inorgánico) de las muestras de serrín analizadas. Es de destacar la homogeneidad en contenidos totales, la cual no se traslada a las fracciones orgánica e inorgánica puesto que, en el caso de los serrines de telar (M1, M2, M3), la proporción de carbono inorgánico es significativamente mayor a la de orgánico y en el de serrines de disco (M4) sucede lo contrario. Parece razonable suponer que el origen mayoritario del carbono inorgánico de los serrines de telar procede de la carbonatación de la cal y, de acuerdo con ello, el porcentaje en peso equivalente de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) rondaría el 1.5 %.

Muestra	C <sub>tot</sub>	C <sub>org</sub>	C <sub>inorg</sub>	Equiv. $\text{CaCO}_3$
M1	0.41	0.12	0.29	1.45
M2	0.40	0.10	0.30	1.50
M3	0.49	0.20	0.28	1.40
M4	0.48	0.47	0.02	0.10

**TABLA 4.5.** Resultados de la determinación del contenido de carbono total (% en peso) de los serrines analizados así como sus distintas fracciones (C<sub>inorg</sub>: carbono inorgánico; C<sub>org</sub>: carbono orgánico). En la columna de la derecha, el contenido en carbono inorgánico se ha expresado como % equivalente de carbonato cálcico ( $\text{CaCO}_3$ ).

A la vista de los resultados se deduce que el contenido en carbono inorgánico es atribuible a la presencia de carbonatos, lo cual queda refrendado por las determinaciones de ATD/TG comentadas anteriormente.

A primera vista, resulta un tanto sorprendente el relativamente alto contenido en materia orgánica que presentan algunos serrines. En el caso particular los serrines de corte con disco el carbono orgánico constituye la práctica totalidad del carbono de los serrines (~0.5 % en peso). En el caso de serrines de telar el contenido de carbono orgánico es más moderado (~0.1 % en peso).

Se entiende que una buena parte del carbono consignado como materia orgánica debe tener origen, a su vez, en las herramientas empleadas en el proceso de corte (granalla, flejes y discos) ya que la granalla de acero es una aleación con un cierto contenido en C.

#### 4.7 ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN ESTÁTICA

A fin de verificar el potencial contaminante de los serrines de granito se han realizado una serie de ensayos de lixiviación estática conforme a lo establecido por



la norma alemana DIN 38414 así como con una modificación de la misma (capítulo 3).

La realización e interpretación de estos ensayos permiten conocer las características del agua de lavado de los serrines, intentando aproximarse lo máximo posible a la situación real, en la que el agua que circule entre los serrines (lluvia, escorrentía, etc...) puede ver alteradas algunas características físico-químicas por los compuestos que pueden disolver procedentes de estos lodos.

De los resultados obtenidos con la norma DIN modificada se han escogido los resultados del primer ciclo de lixiviación como referencia puesto que este lixiviado tiene un mayor parecido al de la norma DIN 38414.

Para complementar la información relativa a la composición y al comportamiento geoquímico de los serrines de granito, se analizaron varias muestras de agua procedentes de las distintas etapas del ciclo productivo del granito:

- Aguas procedentes del sistema de abastecimiento de la empresa transformadora de los serrines tipo M1 (AT-1). En este caso particular, dicha agua procede de un pozo particular de la empresa teniendo origen, por tanto, en aguas subterráneas locales.
- Agua del sistema de recirculación del sistema de telares de la misma empresa. En una primera aproximación, parece razonable suponer que esta composición presentará similitudes con el agua intersticial de los serrines separados en los filtros-prensa
- Un lixiviado conforme a la norma DIN 38414 del hidrato de cal empleado por la misma (marca CEDIE). Este compuesto otorga una características propias (alta alcalinidad) a las aguas del sistema por lo que es relevante analizar el aporte eventual de otros componentes.

Las tablas 4.6 y 4.7 muestran los resultados de las concentraciones de los elementos mayores y traza correspondientes al serrín de granito analizado en el ensayo con un ciclo de 24 horas de lixiviación:

Las tablas 4.8, 4.9 y 4.10 muestran los resultados de las concentraciones correspondientes al agua de abastecimiento (AT-1), agua de recirculación (AR-1) e hidrato de cal (HC) analizado en el ensayo con un ciclo de 24 horas de lixiviación:

	Ciclo	C.E. ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	pH	Alcalinidad ( $\text{mg CaCO}_3/\text{L}$ )	Na ( $\text{mg}/\text{L}$ )	SiO <sub>2</sub> ( $\text{mg}/\text{L}$ )	K ( $\text{mg}/\text{L}$ )	Ca ( $\text{mg}/\text{L}$ )	Mg ( $\text{mg}/\text{L}$ )	Al ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	Fe ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	HCO <sub>3</sub> ( $\text{mg}/\text{L}$ )	Cl ( $\text{mg}/\text{L}$ )	SO <sub>4</sub> ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )
<b>M1</b> (150g/300mL) 6h	1	628.5	11.19	118.5	33.33	12.01	28.45	15.43	0.058	4.69	<1	18.08	16.60	12.13
	2	165.7	10.72	47.5	5.43	11.07	8.82	10.26	0.059	1.67	<1	14.05	2.33	1.53
	3	91	10.08	32.0	1.67	8.84	3.68	8.68	0.071	0.78	<1	16.89	0.73	0.67
<b>M2</b> (150g/300mL) 6h	1	656.5	11.18	141.0	29.39	10.58	30.10	20.60	0.060	6.12	<1	19.45	9.27	13.93
	2	186.3	10.81	49.5	3.72	11.19	6.89	11.22	0.063	1.47	<1	17.85	1.40	2.27
	3	86.2	10.15	32.0	1.28	9.30	3.46	8.31	0.069	0.84	<1	16.45	0.33	0.80
<b>M3</b> (150g/300mL) 6h	1	486.5	10.935	87.0	17.11	8.40	16.75	27.35	0.067	5.67	<1	28.86	33.33	10.07
	2	157	10.605	47.0	3.17	11.70	5.51	12.86	0.069	1.39	<1	29.65	2.53	0.67
	3	97.3	9.99	37.64	1.61	8.41	3.29	11.69	0.077	0.83	<1	25.31	0.93	0.33
<b>M1</b> (30g/300mL) 24h	-	-	-	-	45.69	23.64	45.96	5.32	0.12	1.03	<18	23.89	32.21	23.10

TABLA 4.6. Concentraciones y otros parámetros químicos- obtenidas a partir de los ensayos de lixiviación de serrines de granito de telar. Elementos mayores

	Ciclo	Ti ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	Cr ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	Mn ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	Ni ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	V ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	Ga ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	Rb ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	Sr ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	MoO <sub>4</sub> ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	UO <sub>2</sub> ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )
<b>M1</b> (150g en 300mL) 6h	1	<1	32.8	0.1	<1	9.7	9.2	48.8	20.6	48.2	3.51E-02
	2	<1	7.2	0.2	<1	7.9	3.0	16.2	13.8	7.7	7.08E-02
	3	<1	2.8	0.3	<1	3.9	1.6	7.7	11.3	2.7	0.465
<b>M2</b> (150g en 300mL) 6h	1	<1	27.4	0.2	<1	6.0	11.2	82.8	26.0	34.5	1.08E-02
	2	<1	3.4	0.1	<1	8.8	3.4	25.9	15.1	7.0	1.59E-02
	3	<1	1.9	0.2	<1	4.4	1.6	12.9	9.4	2.2	9.23E-02
<b>M3</b> (150g en 300mL) 6h	1	<1	24.1	0.1	<1	5.4	8.8	43.9	22.0	11.7	2.04E-02
	2	<1	6.0	0.2	<1	5.8	1.9	16.2	13.5	1.8	9.69E-02
	3	<1	3.4	0.3	<1	3.0	1.2	9.0	12.5	1.5	0.66
<b>M1 (30g/300mL)</b> 24h		<4	1.1	<0.05	<0.4	7.4	3.6	96.2	5.1	21.9	6.35E-02

TABLA 4.7. Concentración de metales traza obtenidos a partir de los ensayos de lixiviación con serrines de granito de telar

Muestra	pH	Alcalinidad (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	Na (mg/L)	SiO <sub>2</sub> (mg/L)	K (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Al (µg/L)	Fe (µg/L)
AT-1	6.69	22.1	14.30	2.37	1.45	3.30	4.40	< 1	< 20
AR-1	12.73	2679.6	210.00	0.15	188.00	633.0	0.012	142.0	< 20
HC	11.85	1707.0	1.75	0.12	35.73	869.81	0.0045	0.38	< 10

**TABLA 4.8** Concentraciones y otros parámetros químicos obtenidas del análisis de las aguas de un sistema de telares productores de serrin tipo M1 así como de un lixiviado de hidrato de cal realizado de acuerdo con la norma DIN 38414. Elementos mayores (cationes). AT-1: agua de abastecimiento de los telares M1; AR-1: agua de recirculación de los telares M1; HC: Lixiviado DIN 38414 de una muestra de hidrato de cal (CEDIE). Nota: La alcalinidad de las muestras AT-1 y AR-1 ha sido obtenida a partir de cálculos de especiación, no medida

Muestra	HCO <sub>3</sub> (mg/L)	Cl (mg/L)	SO <sub>4</sub> (mg/L)	NO <sub>2</sub> (mg/L)	NO <sub>3</sub> (mg/L)	F (mg/L)	PO <sub>4</sub> (mg/L)	C <sub>tot</sub> (mg/L)	C <sub>org</sub> (mg/L)
AT-1	39.1	12.8	9.1	< 0.1	0.3	0.2	0.25	8.1	0.4
AR-1	9.65	354.0	0.8	1.0	5.4	< 0.3	< 0.6	17.5	15.6
HC	6.60	5.8	0.8	2.6	2.3	n.a.	n.a.	5.5	4.2

**TABLA 4.9.** Concentraciones y otros parámetros químicos obtenidas del análisis de las aguas de un sistema de telares productores de serrin tipo M1 así como de un lixiviado de hidrato de cal realizado de acuerdo con la norma DIN 38414. Elementos mayores (aniones y contenido en carbono). AT-1: agua de abastecimiento de los telares M1; AR-1: agua de recirculación de los telares M1; HC: Lixiviado DIN 38414 de una muestra de hidrato de cal (CEDIE)

Muestra	Ti (µg/L)	Cr (µg/L)	Mn (µg/L)	Ni (µg/L)	V (µg/L)	Ga (µg/L)	As (µg/L)	Rb (µg/L)	Sr (µg/L)	MoO <sub>4</sub> (µg/L)	UO <sub>2</sub> (µg/L)	Hg (µg/L)	Br (µg/L)
AT-1	< 2	< 0.2	30.0	< 0.5	< 0.6	< 0.01	2.9	1.0	34.0	0.75	< 0.01	< 0.06	< 0.1
AR-1	< 2	1.1	0.15	< 0.5	< 0.6	4.4	6.3	452.0	1515.0	16.8	< 0.01	0.11	3.7
HC	< 2	7.3	< 0.1	< 0.5	< 0.6	7.6	< 0.8	64.9	871.7	4.3	< 0.01	< 0.1	n.a.

**TABLA 4.10.** Concentraciones y otros parámetros químicos obtenidas del análisis de las aguas de un sistema de telares productores de serrin tipo M1 así como de un lixiviado de hidrato de cal realizado de acuerdo con la norma DIN 38414. Elementos traza. AT-1: agua de abastecimiento de los telares M1; AR-1: agua de recirculación de los telares M1; HC: Lixiviado DIN 38414 de una muestra de hidrato de cal (CEDIE)

La figura 4.20 muestra la composición química de las aguas a través de un diagrama trilinear, de Piper-Hill. Se puede observar que las aguas del primer lixiviado de los serrines presentan, al igual que el resto de aguas, una baja proporción de sulfatos.

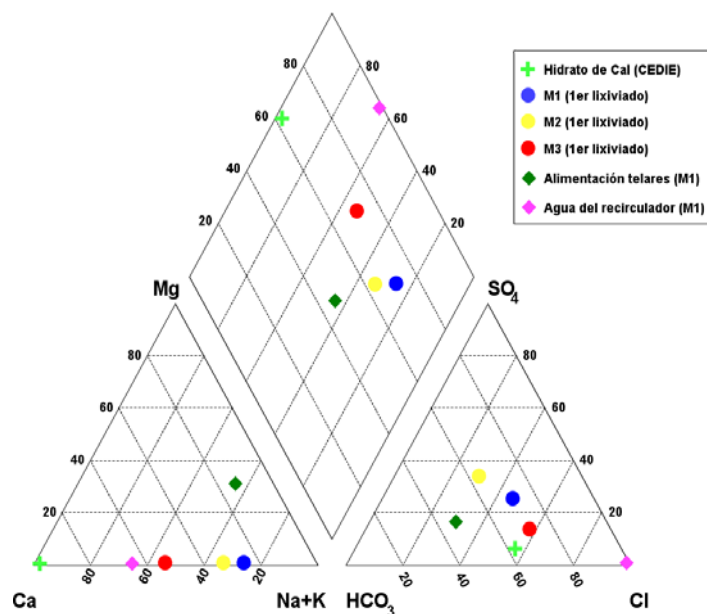
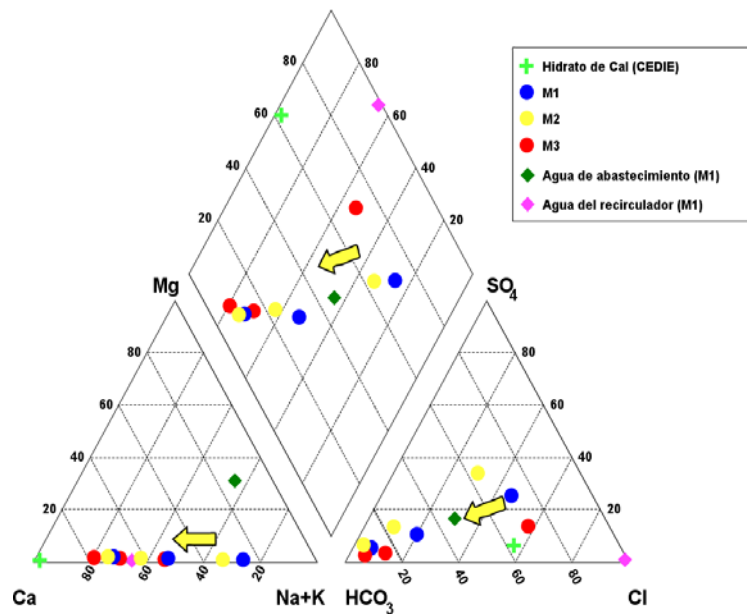


FIGURA 4.20. Diagrama de Piper-Hill donde se representa la composición de los primeros lixiviados de serrines de telar junto con la composición de las aguas del sistema de recirculación y abastecimiento de los telares productores del serrín tipo M1. En el gráfico se ha representado también la composición del agua resultante de la lixiviación de una muestra de hidrato de cal (marca CEDIE), idéntica al empleado en el proceso de corte

A la vista de los resultados obtenidos, las aguas se pueden clasificar como clorurado sódico-cálcicas. Por otro lado, los primeros lixiviados tienen una menor proporción de cloruros que las aguas del sistema de recirculación.

La composición del lixiviado de hidrato de cal da lugar, como cabe esperar, a un agua cálcica, con una proporción de cloruros ligeramente superior a la de carbonato. Por último, las aguas del sistema de abastecimiento son de tipo bicarbonatado sódicas.

En la figura 4.21 se ha incluido la proyección de las aguas resultantes del segundo y tercer lixiviado, respectivamente. En ella se puede ver con claridad que, a medida que progresan los ciclos de lixiviación, las características del agua evolucionan desde una química clorurada/sulfatada/sódico/cálcica hasta otra de tipo bicarbonatado/cálcica.



**FIGURA 4.21.** Diagrama de Piper-Hill en el que se ha proyectado la composición de las aguas de los lixiviados de serrines de granito (telares). Las flechas muestran la trayectoria evolutiva de los progresivos lixiviados

Es interesante destacar que la concentración de las aguas del sistema de recirculación se sitúa en torno a un orden de magnitud por encima de los valores obtenidos en los lixiviados analizados. El origen de la elevada concentración de estas aguas así como sus implicaciones será discutida en un apartado posterior.

El agua de abastecimiento de los telares que producen los serrines de tipo M1 es relativamente diluida y sus características químicas evidencian un carácter ligeramente bicarbonatado sódico.

Un aspecto de interés en relación con el estudio de la calidad de las aguas que entren en contacto con los serrines de granito radica en la identificación de potenciales afecciones al medio natural. En esa línea, la figura 4.22 muestra un diagrama de Wilcox (relación de adsorción de sodio vs. conductividad eléctrica; Richards, 1969), el cual es comúnmente empleado en los estudios agronómicos para poner en evidencia el riesgo de salinización de un suelo. El SAR de un agua se define como:

$$SAR = \frac{[Na^+]}{\sqrt{\frac{[Ca^{+2}] + [Mg^{+2}]}{2}}}$$

y en la que las concentraciones se expresan en meq/L. El SAR mide el grado con que el sodio de un agua de riego reemplaza al Ca y Mg presente en suelos arcillosos, perjudicando su calidad.

De acuerdo con Hem (1992) en función de la conductividad y el valor de SAR las aguas pueden catalogarse de acuerdo con las categorías enunciadas en la Tabla 4.11.

Conductividad			SAR	
Rango	Descripción	Tipo	Descripción	Tipo
< 250 $\mu\text{S/cm}$	Baja salinidad	C1	Bajo contenido en Na	S1
250–750 $\mu\text{S/cm}$	Salinidad moderada	C1	Contenido medio en Na	S2
750–2250 $\mu\text{S/cm}$	Salinidad alta	C3	Alto contenido en Na	S3
> 2250 $\mu\text{S/cm}$	Muy salina	C4	Muy alto contenido en Na	S4

TABLA 4.11. Categorías de agua de acuerdo con Hem (1992)

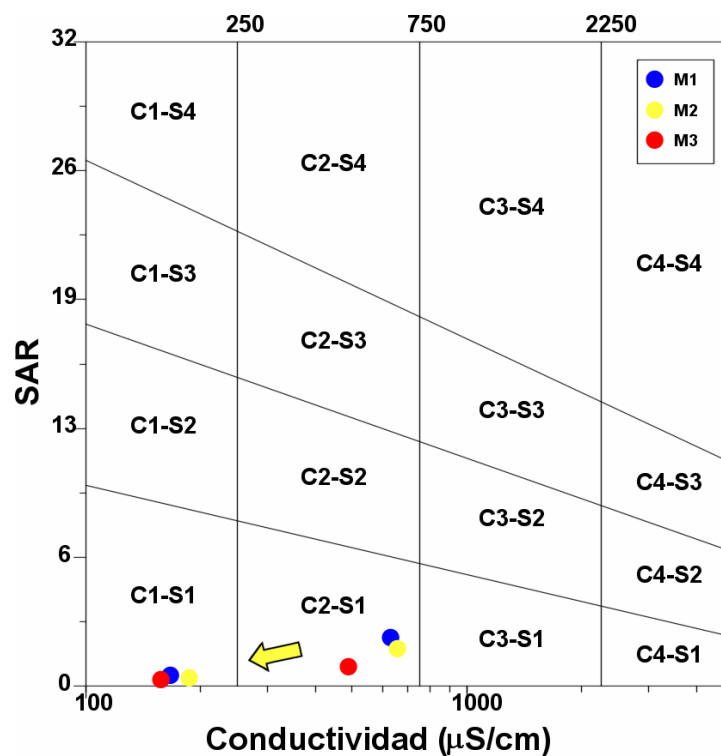


FIGURA 4.22. Diagrama de Wilcox relativo al riesgo salinización del suelo a partir del agua.

El primer lixiviado entra dentro del campo C2-S1, con bajo y moderado riesgo de alcalinización y salinización del suelo, respectivamente. Los lixiviados segundo y tercero entran en el campo C1-S1, en el que ambos riesgos son bajos. Se observa que todos los lixiviados obtenidos manifiestan un riesgo bajo o nulo

por salinización por lo que serían susceptibles de ser empleadas en riego o bien no afectarían la calidad de éstas.

Las figuras 4.23 y 4.24 muestran la comparación de los resultados obtenidos con los dos métodos diferentes de lixiviación (30g/300ml para el cual el tiempo de lixiviación fue de 24 frente a 150g/300mL en el que la duración del ensayo de lixiviación fue de 6 horas). Estos datos corresponden con los detallados en las tablas 4.6 y 4.7. Se observan variaciones notables en los resultados de la composición química obtenida para los distintos elementos con los dos métodos. Para la mayor parte de los elementos se observa una mayor concentración en los resultados obtenidos cuando el tiempo de lixiviación es de 24 horas frente a los de duración menor. Esto indica la importancia del control cinético de algunos minerales como los silicatos. En el caso del Ca y el Rb se observa una concentración mayor cuando el tiempo de interacción del agua con el sólido es menor. Como se puede observar, la comparación de las dos técnicas no es solamente función del tiempo, sino que también se están comparando diferentes cantidades de sólido puestas en contacto con agua. Es posible que en el caso del calcio y el rubidio no se haya disuelto todo el sólido en el ciclo de 6 horas ya que la masa de sólido que se utiliza es mayor que en el ciclo de 24 horas (150g frente a 30g).

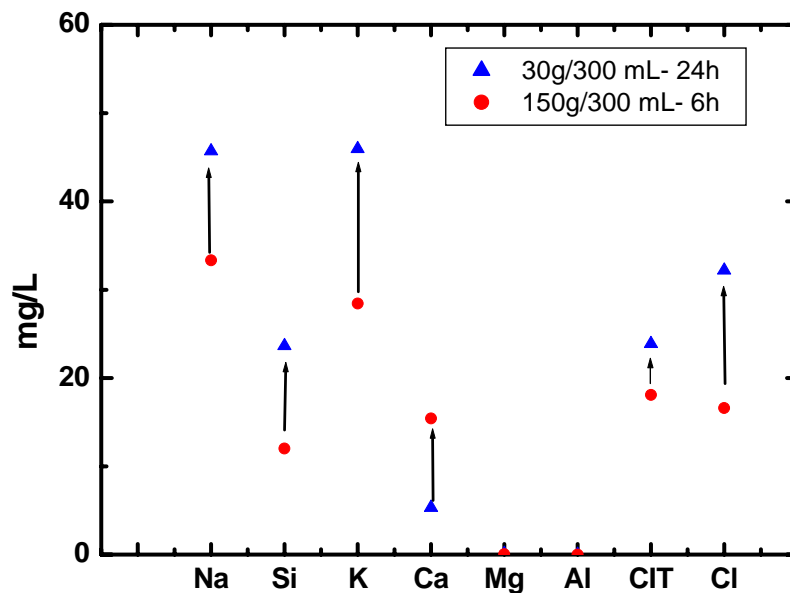


Figura 4.23 Comparación de los resultados obtenidos para los elementos mayores con los métodos de lixiviación

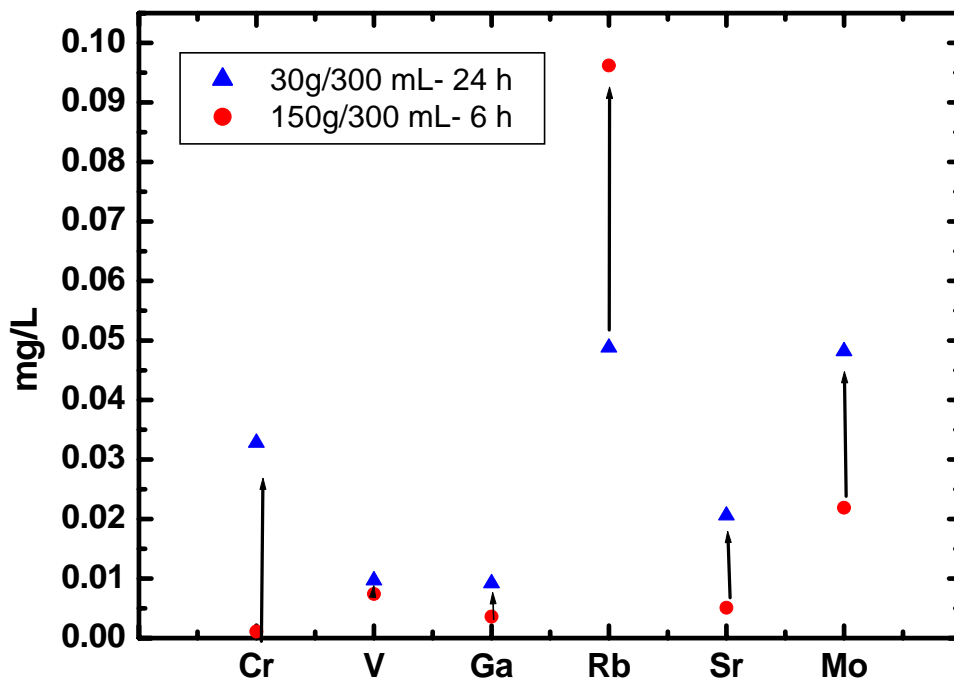


Figura 4.24 Comparación de los resultados obtenidos para los elementos traza con los métodos de lixiviación

#### 4.9 COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS DE LIXIVIACIÓN CON LO ESTABLECIDO EN EL R.D. 1481/2001

Desde muy antiguo ha existido la necesidad de establecer criterios de calidad para el agua. En el último siglo, los grandes avances científicos han permitido profundizar en el conocimiento, no solo del agua, sino también en las propiedades de la misma, así como en las características favorables o nocivas que le comunican las sustancias disueltas que es capaz de transportar.

De este modo se hace necesario establecer normas de calidad de la misma, normas de calidad que representen la concentración o nivel determinado que debe tener una sustancia, un elemento o un compuesto presente en el agua. Cuando esta concentración se mantiene dentro de unos límites determinados que se han considerado como adecuados, su consumo o utilización no debe ser nocivo para el medio ambiente.

El conjunto de las normas de calidad del agua, para un determinado uso, está formado por una serie de constituyentes cuya concentración en el agua se le ha asignado un valor límite de acuerdo con determinados criterios previamente establecidos.



El Consejo de la Unión Europea estableció a finales del año 2002 los requisitos que deben cumplir los distintos tipos de residuo para ser admitidos a un vertedero así como sus correspondientes pruebas de conformidad y verificación *in situ*. En la tabla 4.12 se presentan la comparación de los elementos analizados en relación con los criterios establecidos por la citada Decisión en cuanto a distintos tipos de residuo. Como se puede observar, ninguno de los elementos analizados incumple los requisitos para residuos inertes.

Componente	150g/300mL 6 horas de interacción (mg/kg materia seca)				30g/300 mL 24 horas lixiviación (mg/kg materia seca)				C <sub>0</sub> (Ensayo de percolación) mg/L		
	Inertes	No peligrosos	Peligrosos	Resultados	Inertes	No peligrosos	Peligrosos	Resultados	Inertes	No peligrosos	Peligrosos
As	0.1	0.4	6	-	0.5	2	25	-	0.06	0.3	3
Ba	7	30	100	-	20	100	300	-	4	20	60
Cd	0.03	0.6	3	-	0.04	1	5	-	0.02	0.3	1.7
Cr <sub>tot</sub>	0.2	4	25	0.491	0.5	10	70	0.011	0.1	2.5	15
Cu	0.9	25	50	-	2	50	100		0.6	30	60
Hg	0.003	0.05	0.5	-	0.01	0.2	2		0.002	0.03	0.3
Mo	0.3	5	20	0.434	0.5	10	30	0.13	0.2	3.5	10
Ni	0.2	5	20	<0.01	0.4	10	40	<0.004	0.12	3	12
Pb	0.2	5	25		0.5	10	50		0.15	3	15
Sb	0.02	0.2	2		0.06	0.7	5		0.1	0.15	1
Se	0.06	0.3	4		0.1	0.5	7		0.04	0.2	3
Zn	2	25	90		4	50	200		1.2	15	60
Cl <sup>-</sup>	550	10000	17000	4.8	800	15000	25000	249	460	8500	15000
F <sup>-</sup>	4	60	200		10	150	500		2.5	40	120
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	560	10000	25000	3.46	1000	20000	50000	181.95	1500	7000	17000
TSD	2500	40000	70000		4000	60000	100000		-	-	-
COD	240	380	480		500	800	1000		160	250	320
Índice de fenol	0.5	-	-		1	-	-		0.3	-	-

TABLA 4.12. Valores límite para ensayos de lixiviación estática y para el primer eluato de una columna de precolación (proporción L/S = 0.1 L/kg).

#### 4.8 CURVA DE RETENCIÓN

El comportamiento hidrodinámico de un suelo no saturado está determinado, entre otros factores, con su capacidad para retener el agua de acuerdo a la actuación de fuerzas de tipo capilar o de adsorción. Ello hace que, en presencia de agua libre, ésta experimente la acción de unas fuerzas de atracción que determinan que, en la zona no saturada, la presión de agua sea negativa (es decir, succión) en relación con la presión atmosférica. A medida que aumenta el contenido de agua del suelo, puesto que ésta ocupa su porosidad, la diferencia entre la presión de agua en el suelo y en la atmósfera tiende a disminuir. Cuando el suelo está saturado no existe succión.

Cerca de la superficie del terreno pueden tener lugar un gran número de procesos que impliquen la transferencia de agua a través de la zona no saturada (p. Ej. precipitación, fusión de nieve, evaporación, liberación de contaminantes, oscilaciones en el nivel freático,...). Por ello, el flujo de agua a través de medios porosos parcialmente saturados ha sido objeto de detallados estudios por parte de edafólogos, ingenieros e hidrogeólogos. En este contexto, las curvas de retención han constituido una herramienta muy útil para estudiar, entender y predecir el comportamiento hidrodinámico de los suelos no saturados.

La relación termodinámica entre la humedad relativa y la succión se establece a partir de la bien conocida ecuación de Kelvin:

$$\Psi_t = \frac{RTq_w}{M_w} \ln\left(\frac{P}{P_o}\right)$$

en la que  $\Psi_t$  es la succión total (Pa), R la constante universal de los gases (8.31432 J/mol·K); T la temperatura (K);  $q_w$  la densidad del agua (a 20 °C,  $1 \times 10^6$  g/m<sup>3</sup>);  $M_w$  la masa molecular del agua (18.0152 g/mol); y P y  $P_o$  la presión de vapor de agua en el suelo y en el aire saturado en ese mismo gas, a la misma temperatura, respectivamente. El cociente  $P/P_o$  representa, por tanto, la humedad relativa.

Los resultados obtenidos mediante la técnica explicada en el capítulo 2 para la determinación de la curva de retención indican que la oscilación térmica de la sala a lo largo de toda la duración del ensayo fue, como máximo de 2 grados (entre 21.5 y 23.5 °C).

La figura 4.25 muestra los resultados de una serie de determinaciones correspondientes a las lecturas de temperatura y succión tomados con

psicrómetros. En ella se puede apreciar la acusada dependencia térmica de la determinación así como la rapidez con que la humedad relativa de la cámara se adapta a las oscilaciones en la temperatura.

En la figura 4.26 se puede observar la evolución de las humedades de las probetas compactadas en el caso de partir de una humedad inicial mayor o menor que la de equilibrio, en función de la succión impuesta por cada solución. Es notoria la diferencia en el resultado final, la cual da lugar a una rama de humectación y otra de secado diferenciadas. Ello es una circunstancia normal en muchos suelos y puede interpretarse como histéresis.

La figura 4.27 presenta los resultados obtenidos para las distintas probetas ensayadas. La forma de la curva de retención es compatible con la comúnmente observada para materiales de granulometría tipo limo.

La curva de retención constituye un importante parámetro a la hora de estudiar el comportamiento hidrodinámico de los suelos no saturados. Van Genuchten (1980) propuso una ecuación empírica a partir de la cual es posible obtener parámetros tales como la conductividad no saturada de un suelo. Dicha ecuación tiene la siguiente forma:

$$\theta = \theta_{\text{res}} + \frac{\theta_{\text{sat}} - \theta_{\text{res}}}{\left(1 + (\alpha \cdot |\psi|)^n\right)^m}$$

en la que  $n$  y  $\alpha$  son

$$n = \frac{1}{1 - m} \qquad \alpha = \frac{1}{h_b} \left(2^{1/m} - 1\right)^{1-m}$$

El parámetro  $m$  se obtiene mediante calibración de los resultados experimentales mientras que el parámetro  $h_b$  -la presión de burbuja- corresponde a la succión a partir de la cual este mecanismo es capaz de extraer agua de los poros del material. Por otro lado,  $\theta_{\text{res}}$  y  $\theta_{\text{sat}}$  corresponden a los contenidos volumétricos de agua irreducible (aquél que no puede ser disminuído por succión) y saturado del suelo, respectivamente.

De acuerdo con la expresión de Van Genuchten (1980) la figura 4.28 muestra los resultados del ajuste a los datos experimentales resultando que los valores de los coeficientes  $\alpha$ ,  $m$  y  $n$  valen  $0.02 \text{ cm}^{-1}$ ,  $0.291$  y  $1.41$ , respectivamente. En el caso de la curva de mojado, el valor del contenido de

humedad irreducible es de  $0.09 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$  mientras que para la de secado, este valor puede ser significativamente mayor ( $0.22 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ ).

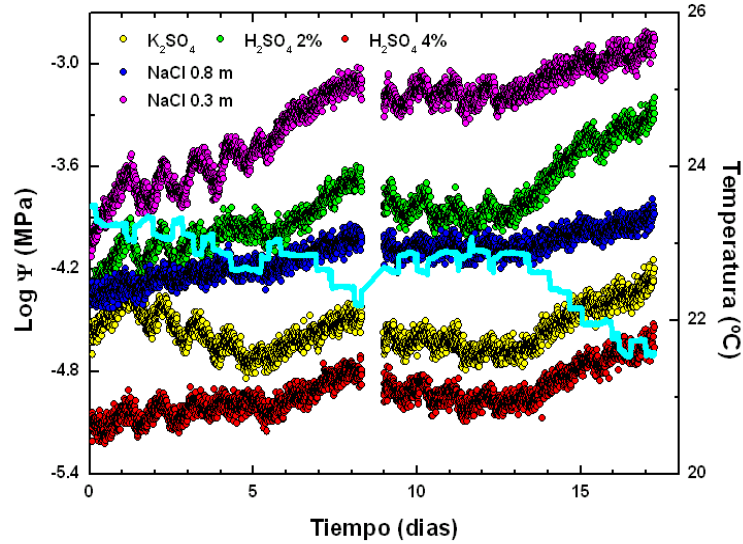


FIGURA 4.25. Medidas de succión (no calibradas) obtenidas con psicrómetros a partir de distintas soluciones acuosas (NaCl 0.2 y 0.3 m y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2% y 4%) y una solución saturada en sal (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). La línea de color azul claro representa la variación de temperatura a lo largo del experimento.

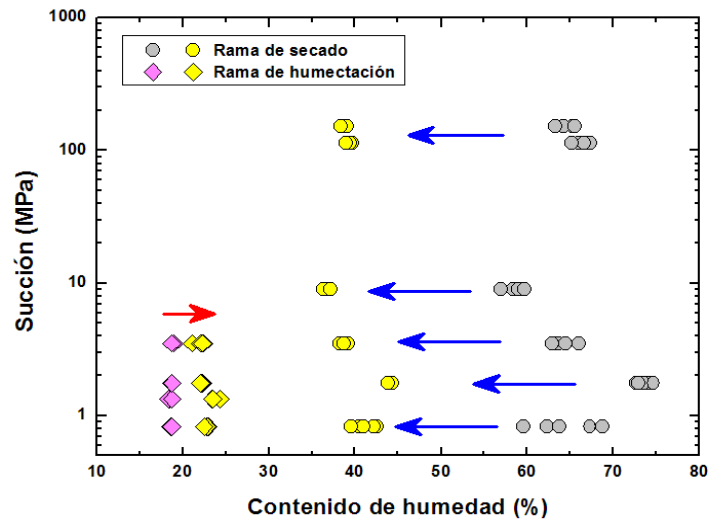


FIGURA 4.26. Resultados de la determinación de la curva de retención sobre muestras de serrín compactadas ( $\rho_d \sim 1.1 \text{ g/cm}^3$ ) a partir de condiciones inicialmente húmedas y secas. Las flechas indican la dirección y sentido de la humectación/secado

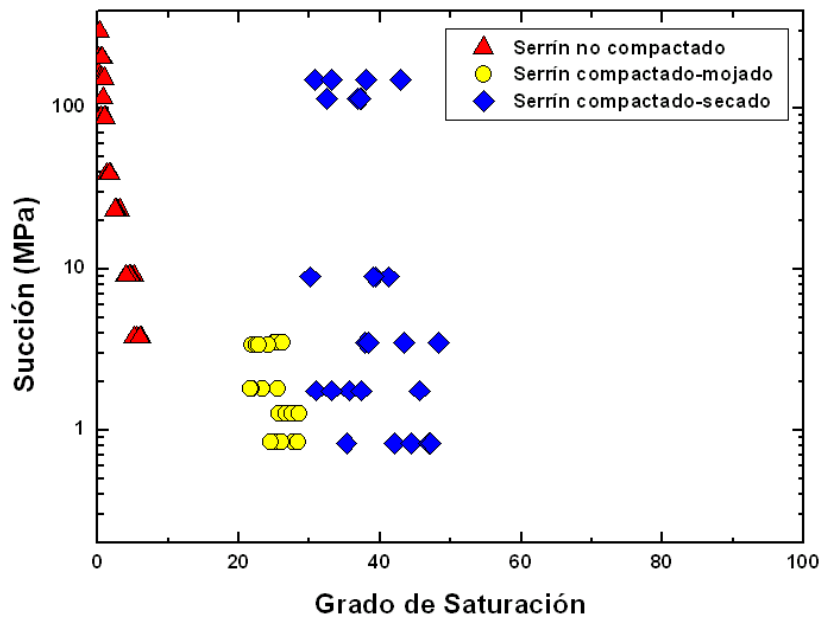


FIGURA 4.27. Resultados de la determinación de la curva de retención sobre muestras de serrín no compactadas (triángulos) y compactadas (círculos y rombos)

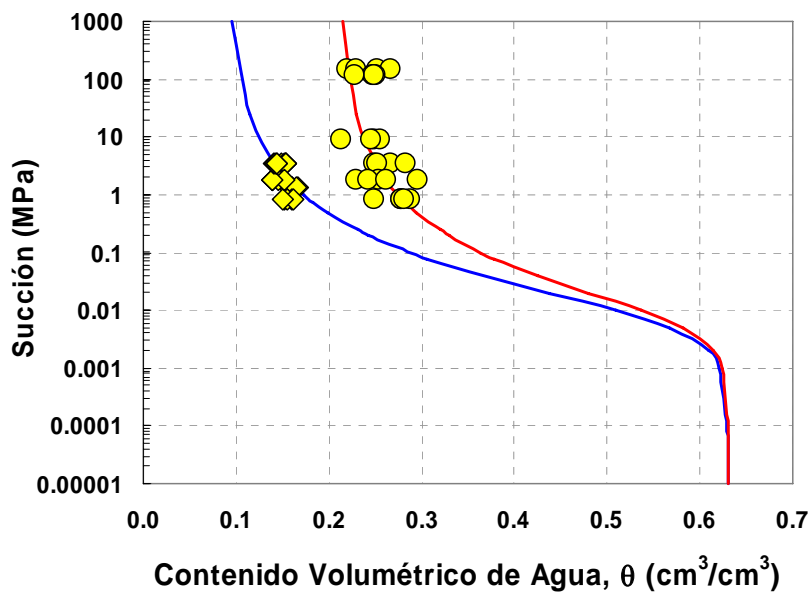


FIGURA 4.28. Contenido volumétrico de agua respecto de la succión, de acuerdo con las determinaciones experimentales realizadas con los serrines de granito tipo M1. Las curvas azul y roja corresponden al ajuste de la función de Van Genuchten (1980) en el caso de las muestras con contenido de humedad inicial menor (rombos) y mayor (círculos) que el de equilibrio

Los resultados obtenidos hasta el momento permiten caracterizar razonablemente bien el rango de elevadas succiones de los serrines de granito. Sin embargo, es necesario aún profundizar en el comportamiento de los mismos a baja succión (< 0.1 MPa).

#### 4.10 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE GRANALLAS

Se ha analizado la composición química de los distintos tipos de granalla comúnmente empleados en los telares de corte de granito y manufacturadas por el mismo fabricante.

La Tabla 4.13 muestra el análisis cuantitativo relativo a la concentración de diferentes metales presentes en granallas de corte. Se puede observar que, para el caso del plomo, se observan valores hasta 25 veces mayores en la granalla 7 que en la granalla 1 y 35 veces mayor en la granalla 2 que en la granalla 1. Al igual que para el plomo sucede con el resto de los metales determinados. A la vista de estos resultados cabe destacar la importancia de la selección del tipo de granalla adecuado en el proceso de producción, ya que determinará el corte eficiente de distintas variedades de roca y además, el tipo de granalla escogido puede hacer variar la composición final de los serrines de granito.

Granalla	V	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Se
FM	35	789	473	729	<16	35	<1,6
AG-2	132	1795	899	1712	200	76	<1,6
UNIMIX-G	285	2829	1140	1650	116	77	<1,6
AG-1	120	1747	958	1616	119	72	<1,6
HG-2	268	2622	979	1460	129	70	<1,6
UNIMIX-G	181	2250	1155	1705	134	72	<1,6
HG-1	232	2485	1002	1602	148	72	<1,6
	Mo	Cd	Sb	Ba	Hg	Pb	U
FM	165	0.32	9.4	<0,3	1.9	<1	<0,6
AG-2	293	1.07	22.9	<0,3	1.0	35	<0,6
UNIMIX-G	585	2.01	22.9	<0,3	1.8	26	<0,6
AG-1	262	0.76	20.8	<0,3	1.1	29	<0,6
HG-2	511	1.79	20.8	<0,3	2.1	20	<0,6
UNIMIX-G	439	1.40	21.4	<0,3	1.3	25	<0,6
HG-1	495	1.70	22.3	<0,3	1.7	26	<0,6

TABLA 4.13. Análisis cuantitativo de metales en granallas para corte de granito. Todas las concentraciones en µg de metal por gramo de granalla.

*CAPÍTULO 5*  
*CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA*  
*DEL SONDEO DE O CERQUIDO*

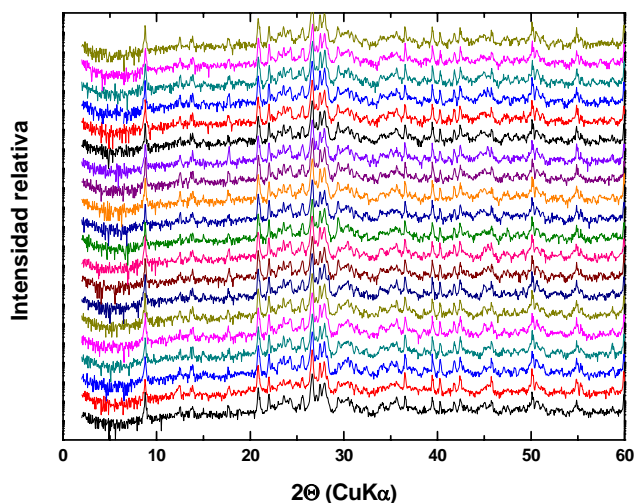


En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización geoquímica de las diferentes muestras procedentes del sondeo de O Cerquido obtenidos mediante las diferentes técnicas anteriormente descritas.

El ensayo consistió en la perforación mediante un sondeo a rotación con recuperación de testigo y SPT cada 5 m, alcanzando los 19,70 m de profundidad, si bien los lodos se sitúan entre los 1,2 m y los 18 m de profundidad. Una vez obtenido el testigo del sondeo se tomaron muestras cada 50 cm, aproximadamente, procediendo a continuación a su caracterización.

### 5.1. MINERALOGÍA

Cada una de las 20 muestras de serrín muestreado del sondeo fueron analizados mediante difracción de rayos-X (Figura 5.1). Las determinaciones han permitido identificar minerales típicos en cualquier roca ígnea típica (principalmente cuarzo, microclina, plagioclasa, biotita, moscovita y clorita) así como otros minerales secundarios, formados durante el secado y carbonatación de los serrines (calcita) o bien como producto de la oxidación de la granalla y virutas de fleje (green rust). Desde un punto de vista cualitativo, la mineralogía identificada mediante difracción de rayos-X presenta pocas diferencias entre las distintas muestras estudiadas. No obstante, como se ha visto, esto no deja de ser una circunstancia asociada a la técnica de caracterización, que no es lo suficientemente sensible para determinar cambios menores en la mineralogía.



**FIGURA 5.1.** Resultados de las difracciones de rayos X realizadas sobre muestras de serrines de granito procedentes del testigo de sondeo de O Cerquido (Porriño). El difractograma inferior se corresponde con la muestra más profunda mientras que el superior lo hace con la más superficial. El barrido de  $2\theta$  efectuado va de 0 a  $60^\circ$

A la vista de los resultados, no se aprecian diferencias significativas respecto de los serrines M1, M3 y M3.

A lo largo de la columna de sondeo tampoco se aprecian cambios mineralógicos destacables.

## 5.2 RECUPERACIÓN DE MATERIAL MAGNÉTICO

Se ha realizado un ensayo de recuperación de material magnético de las muestras del sondeo. Los resultados se muestran en la figura 5.2 junto con el correspondiente % de Fe analizado en las mismas muestras. Es interesante contrastar que a unos 7 m de profundidad se produce un cambio muy significativo en el contenido de granalla (y de Fe) el cual cabe atribuirlo a la heterogeneidad de los serrines, los cuales se individualizarían en dos secciones (superior > a 7 m y una inferior < a 7 m de profundidad). Esta diferencia puede ser apreciada también en otros componentes de los serrines: el caso de algunos metales (por ejemplo, Ni, V y U) o el de algunos componentes mayoritarios (por ejemplo, sílice, aluminio, cloro, calcio, carbono total). La interpretación de este hecho cabría buscarla en cambios en la materia prima (tipología principal de granito aserrado) así como en las propias técnicas de aserrado (con un menor contenido de granalla y cal en los últimos tiempos), tal y como se ha comentado en el capítulo introductorio.

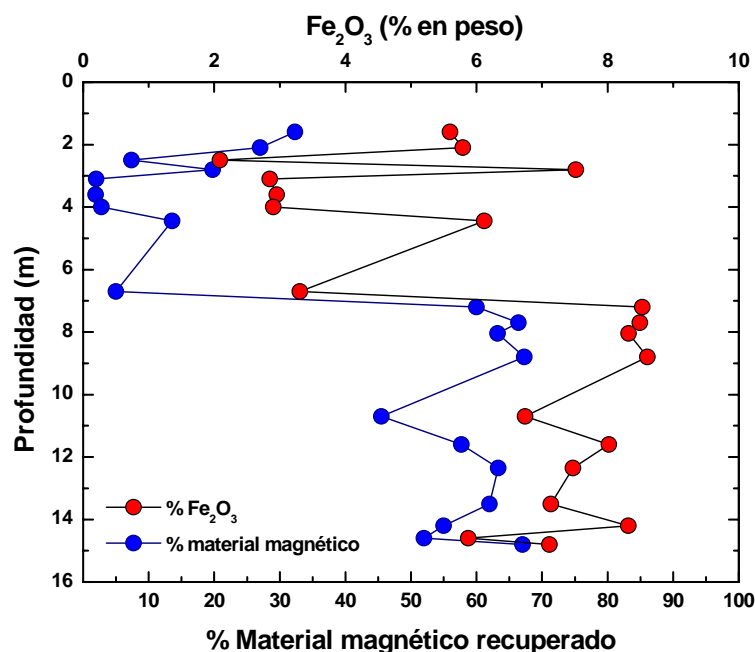


FIGURA 5.2. Comparación entre el % de material magnético recuperado de muestras de serrines de granito tomadas del sondeo de O Cerquido (Porriño) y su correspondiente contenido de hierro

De ese modo, cabría interpretar que en los últimos años la empresa transformadora propietaria del vertedero ha reducido significativamente el consumo de granalla y cal con el consiguiente ahorro.

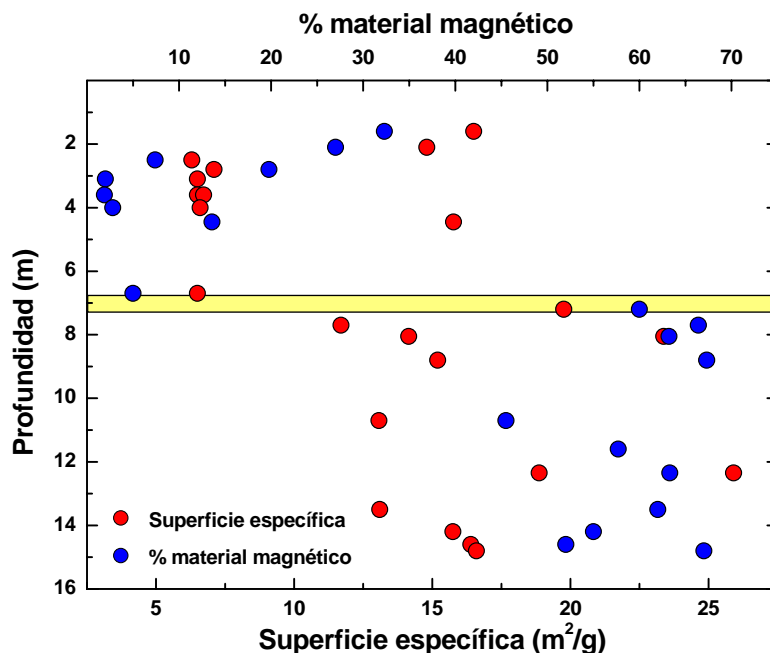
### 5.3 MORFOLOGÍA- SUPERFICIE ESPECÍFICA

Los resultados de la determinación de las superficies específicas de los serrines del testigo de sondeo se presenta en la Tabla 5.1 De modo general, las superficies específicas medidas son bajas por comparación con la asociada a otros materiales geológicos (p. Ej. óxidos de Fe: 45 a 169 m<sup>2</sup>/g; illita: 65 a 100 m<sup>2</sup>/g; arcillas esmectíticas: 600 a 800 m<sup>2</sup>/g; Langmuir, 1997).

Al igual que sucede con otros parámetros descritos anteriormente, la superficie específica tiende a ser mayor en la sección inferior del sondeo ( $z > 7$  m) que en la superior ( $z < 7$  m). Esto queda expuesto con claridad en la figura 5.3, a la que se ha incorporado también la proporción de material magnético recuperado de cada una de las muestras. La concordancia de valores es apreciable y se puede atribuir la mayor superficie específica a la eventual presencia de una mayor proporción de oxi-hidróxidos de Fe asociados a la degradación de la granalla, más abundante en la sección inferior.

Muestra	Cota (m)	S <sub>e</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Muestra	Cota (m)	S <sub>e</sub> (m <sup>2</sup> /g)
S-1	1.6	16.5	S-12	8.05	14.15
S-2	2.1	14.8	S-12bis	8.05	23.38
S-3	2.5	6.3	S-13	8.8	15.2
S-4	2.8	7.1	S-14	10.7	13.07
S-5	3.1	6.5	S-15	11.6	n/a
S-6	3.6	6.5	S-16	12.35	25.91
S-6bis	3.6	6.72	S-16bis	12.35	18.87
S-7	4	6.6	S-17	13.5	13.1
S-8	4.45	15.77	S-18	14.2	15.75
S-9	6.7	6.5	S-19	14.6	16.4
S-10	7.2	19.76	S-20	14.8	16.6
S-11	7.7	11.7			

**TABLA 5.1.** Superficies específicas BET determinadas en muestras de serrines de granito procedentes del testigo de sondeo de O Cerquido (Porriño)

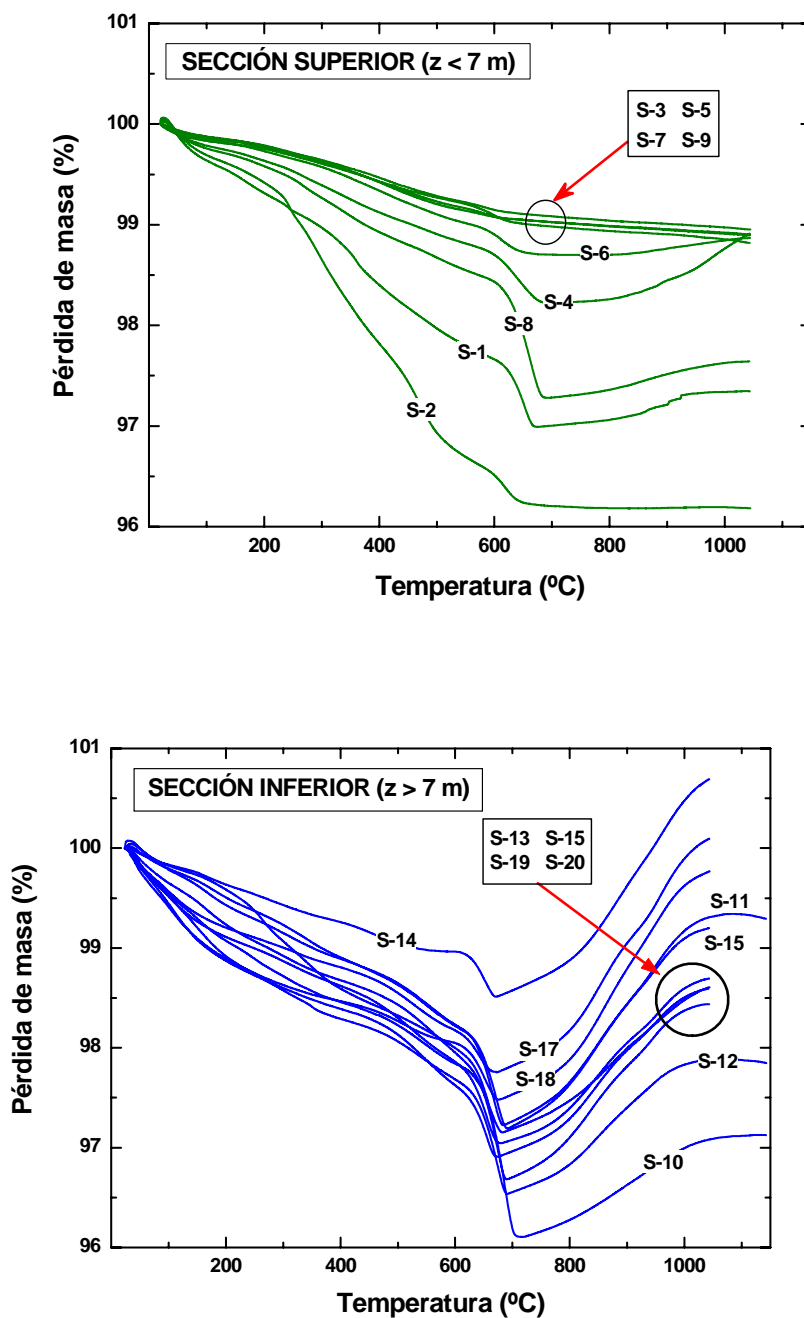


**FIGURA 5.3** Variación de la superficie específica de los serrines de granito en función de la profundidad del sondeo. A efectos comparativos se presenta el % de material magnético recuperado a cada profundidad estudiada. Observar la razonable concordancia entre los mayores valores de superficie específica y la proporción de material férreo. La banda horizontal amarilla separa las dos secciones del sondeo.

### 5.3. ATD/TG/FTIR

La figura 5.4 muestra las curvas asociadas a la pérdida de masa (expresado como %) respecto de la temperatura en las secciones inferior y superior del sondeo.

En la figura de la derecha se representan los resultados del ATD correspondiente a las muestras de la zona inferior del sondeo ( $Z > 7\text{m}$ ). Se observa una mayor pérdida de masa a partir de los  $600\text{-}700^\circ\text{C}$  como consecuencia de la decarbonatación de los carbonatos presentes en las muestras. En la zona superior ( $Z < 7\text{m}$ ) (figura parte izquierda) se observa un aumento de peso debido a la oxidación de la granalla. En el apartado 5.2 se describe los resultados obtenidos en el ensayo de recuperación de material magnético. En la figura 5.4 se puede observar como en la parte superior del sondeo ( $Z < 7\text{m}$ ) el % de granalla es mucho mayor que el obtenido en la zona inferior ( $Z > 7\text{m}$ )



**FIGURA 5.4** Pérdida de masa en relación con el incremento e temperatura de los serrines procedentes del sondeo de O Cerquido. Observar que en la sección inferior se produce un notable aumento de masa a partir de los 700 °C como resultado de la oxidación de granalla, más abundante a partir de esta profundidad. Las condiciones experimentales son análogas a las descritas con anterioridad. Los rótulos S-1 a S-20 hacen referencia a cada una de las muestras analizadas.

#### 5.4. COMPOSICIÓN QUÍMICA: ELEMENTOS MAYORES Y TRAZA

Siguiendo los métodos de análisis descritos en el capítulo 2, se han realizado múltiples determinaciones químicas con las 20 muestras procedentes del testigo de sondeo. Éstos han incluido:

- Elementos mayores ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}$ ,  $\text{SrO}$ , carbono total, carbono inorgánico y carbono orgánico)
- Elementos traza (V, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sb, Ba, Hg, Pb y U).

En la Tabla 5.2 se expresa la composición química de los elementos mayores de las 20 muestras de serrín procedentes del sondeo de O Cerquido determinada mediante fluorescencia de rayos X.

En la tabla 5.3 se expresa la composición química de los elementos traza de las 20 muestras de serrín determinada mediante ataque ácido ( $\text{HNO}_3+\text{HF}$ ) e ICP.

La figura 5.5 muestra la variación de la composición química (% en peso) con la profundidad de los serrines de granito procedentes del desmuestre del testigo de O Cerquido (Porriño) determinada mediante fluorescencia de rayos X (Tabla 5.2). En el gráfico se observan bruscas transiciones en la composición química que se producen a una profundidad entorno a ~3 m, 7m y ~11-12 m.

Las Figuras 5.6, 5.7 y 5.8 muestran la variación de la composición química (ppm) con la profundidad de los metales seleccionados procedentes de los serrines de granito del sondeo de O Cerquido (Porriño). Dichos análisis han sido realizados mediante fluorescencia de rayos X (Figura 5.6), digestión ácida e ICP (Figuras 5.7 y 5.8) Se observan de nuevo bruscas transiciones en la composición química entorno a ~3 m, 7 m y ~11-12 m de profundidad.

Muestra	Cota (m)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	SO <sub>3</sub>	BaO	Cl	Rb <sub>2</sub> O	SrO	PPC
S1	1.6	63.1	13.8	5.6	4.9	4.6	2.82	2.34	0.30	0.14	0.075	0.048	0.053	0.034	0.026	0.017	2.0
S2	2.1	62.6	14.7	5.8	4.3	4.6	2.60	1.17	0.35	0.16	0.074	0.046	0.052	0.031	0.026	0.014	3.4
S3	2.5	72.4	13.4	2.1	1.4	5.1	3.45	0.58	0.23	0.10	0.042	0.022	0.039	0.022	0.033	0.008	1.0
S4	2.8	63.5	13.2	7.5	6.0	4.5	2.78	0.75	0.32	0.16	0.095	0.068	0.053	0.042	0.024	0.018	1.0
S5	3.1	70.1	14.0	2.8	2.2	4.9	3.08	1.01	0.32	0.12	0.041	0.024	0.051	0.036	0.027	0.014	1.1
S6	3.6	69.9	14.0	3.0	2.2	5.0	3.22	0.87	0.32	0.12	0.044	0.027	0.055	0.031	0.028	0.013	1.1
S7	4	69.9	14.2	2.9	2.1	5.0	3.24	0.93	0.34	0.15	0.044	0.031	0.054	0.029	0.028	0.014	1.1
S8	4.45	65.1	13.3	6.1	4.7	4.7	2.90	0.79	0.26	0.20	0.080	0.023	0.040	0.027	0.028	0.013	1.8
S9	6.7	68.5	14.7	3.3	2.2	4.9	3.13	1.12	0.45	0.22	0.048	0.047	0.078	0.054	0.026	0.019	1.2
S10	7.2	59.8	12.7	8.5	6.4	4.4	2.65	1.43	0.25	0.15	0.110	0.041	0.053	0.034	0.023	0.016	3.4
S11	7.7	62.7	12.4	8.5	6.9	4.5	2.65	0.90	0.28	0.14	0.105	0.091	0.042	0.068	0.025	0.012	0.6
S12	8.05	61.6	12.2	8.3	8.1	4.4	2.51	0.93	0.29	0.13	0.105	0.115	0.047	0.058	0.025	0.016	1.1
S13	8.8	61.0	12.1	8.6	8.9	4.5	2.44	0.62	0.31	0.13	0.105	0.115	0.049	0.060	0.025	0.017	1.0
S14	10.7	64.1	14.3	6.7	5.2	4.7	3.13	0.89	0.28	0.27	0.088	0.075	0.050	0.049	0.026	0.017	0.1
S15	11.6	63.1	12.6	8.0	7.4	4.4	2.65	0.76	0.24	0.11	0.098	0.100	0.043	0.047	0.024	0.015	0.4
S16	12.35	65.0	12.9	7.5	6.4	4.7	2.77	0.86	0.27	0.16	0.091	0.125	0.049	0.054	0.025	0.016	0.7
S17	13.5	65.6	12.8	7.1	5.2	4.7	2.87	0.74	0.25	0.14	0.092	0.051	0.045	0.046	0.027	0.015	0.3
S18	14.2	65.1	12.6	8.3	5.2	4.5	2.85	0.65	0.25	0.14	0.100	0.049	0.040	0.052	0.025	0.015	*
S19	14.6	65.7	12.8	5.9	5.1	4.8	2.94	0.94	0.25	0.14	0.078	0.084	0.043	0.069	0.026	0.018	1.2
S20	14.8	64.0	12.4	7.1	6.3	4.6	2.72	0.85	0.26	0.14	0.093	0.120	0.048	0.052	0.026	0.020	1.2

**TABLA 5.2.** Composición química (% en peso) de serrines de granito procedentes del desmuestre del testigo de sondeo de O Cerquido (Porriño) determinada mediante fluorescencia de rayos X. PPC representa la pérdida de peso por calcinación y el asterisco denota un eventual incremento de peso. La cota hace referencia a la distancia respecto de la superficie del relleno

Muestra	Cota (m)	V	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Sb	Ba	Hg	Pb	U
S1	1.6	27.2	70	68	102	45	5.7	<1	12.9	0.23	0.98	182	<0,1	24.8	4.3
S2	2.1	27.1	55	51	103	54	6.7	<1	14.5	0.23	0.74	150	0.54	26.7	3.7
S3	2.5	11.0	16	15	127	35	4.2	<1	3.4	0.22	<0.01	125	<0.1	26.7	4.9
S4	2.8	26.1	135	94	198	71	9.2	<1	21.3	0.27	1.90	230	<0.1	26.8	4.3
S5	3.1	16.2	<1	<6	52	49	3.2	<2.5	1.2	<0.3	0.11	27	<0.2	25.0	5.0
S6	3.6	10.7	1.9	<6	72	61	4.5	<2.5	3.0	<0.3	0.22	43	<0.2	25.0	4.6
S7	4	11.1	<1	<6	63	58	4.0	<2.5	2.8	0.56	0.21	41	<0.2	26.0	5.0
S8	4.45	<0.2	60	<6	114	65	8.4	<2.5	15.7	0.32	1.81	16	<0.2	27.9	4.3
S9	6.7	23.3	21	17	35	65	4.4	<2.5	2.1	0.38	0.25	259	<0.2	23.1	4.0
S10	7.2	10.5	90	69	121	61	7.7	<2.5	18.4	0.45	1.64	186	<0.2	23.0	4.0
S11	7.7	4.1	139	92	174	67	11.5	<2.5	28.8	0.54	2.22	206	<0.2	23.4	5.3
S12	8.05	6.4	125	88	169	76	11.5	<2.5	29.0	0.59	2.68	190	<0.2	22.5	5.6
S13	8.8	7.9	124	87	169	69	11.7	<2.5	28.9	0.78	2.40	197	<0.2	23.5	4.8
S14	10.7	10.3	94	70	137	64	10.2	<2.5	21.6	0.60	2.14	146	<0.2	23.6	4.2
S15	11.6	6.7	124	97	179	52	10.7	<2.5	28.0	0.65	2.64	175	<0.2	24.1	4.5
S16	12.35	5.2	102	79	151	51	10.5	<2.5	22.3	0.55	2.81	185	<0.2	24.4	4.4
S17	13.5	3.6	118	74	162	47	11.0	<2.5	21.2	0.40	2.28	136	<0.2	23.5	4.6
S18	14.2	28.1	283	135	260	48	13.7	<2.5	27.7	<0.3	3.42	126	<0.2	22.3	4.7
S19	14.6	23.1	162	82	160	47	8.9	<2.5	17.6	<0.3	1.69	153	<0.2	24.3	4.2
S20	14.8	24.2	205	98	186	41	9.4	<2.5	18.7	<0.3	1.99	165	<0.2	23.0	5.0

**TABLA 5.3.** Contenido en elementos traza (en  $\mu\text{g/g}$  de serrín) correspondientes al desmuestre del testigo de sondeo realizado en el relleno de O Cerquido (Porriño) determinado mediante ataque ácido ( $\text{HNO}_3+\text{HF}$ ) e ICP. La cota hace referencia a la distancia respecto de la superficie del relleno



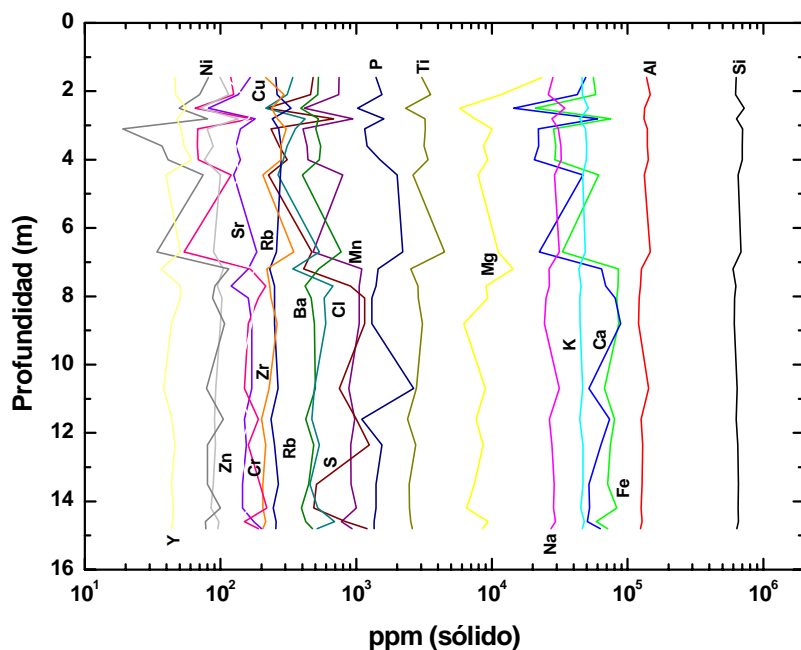


FIGURA 5.5. Variación de la composición química con la profundidad de los serrines de granito del sondeo de O Cerquido (Porriño). Observar las bruscas transiciones que se producen a ~3 m, 7 m y ~11-12 m. Análisis realizados mediante fluorescencia de rayos X

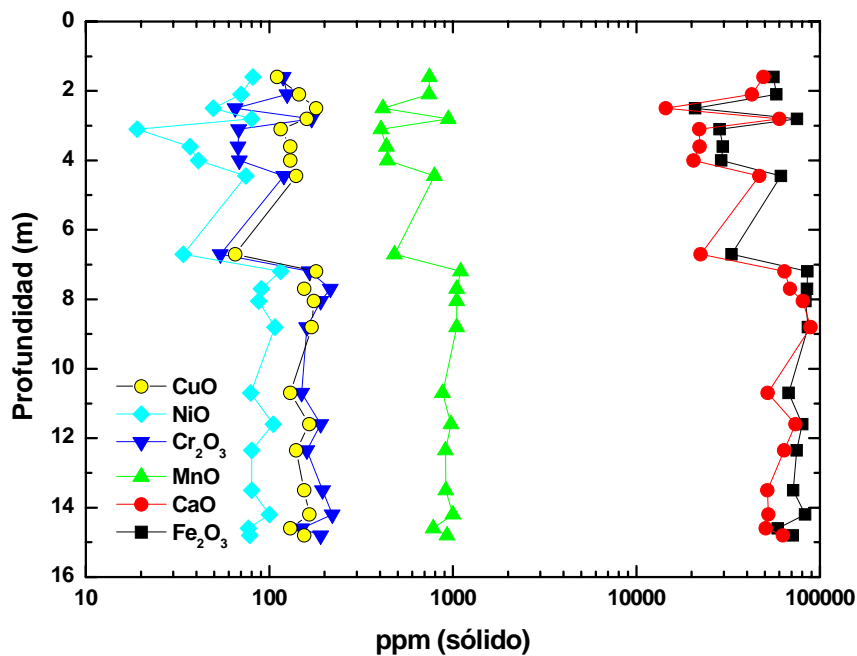


FIGURA 5.6. Variación de la composición química con la profundidad de metales seleccionados procedentes de los serrines de granito del sondeo de O Cerquido (Porriño). Análisis realizados mediante fluorescencia de rayos X.

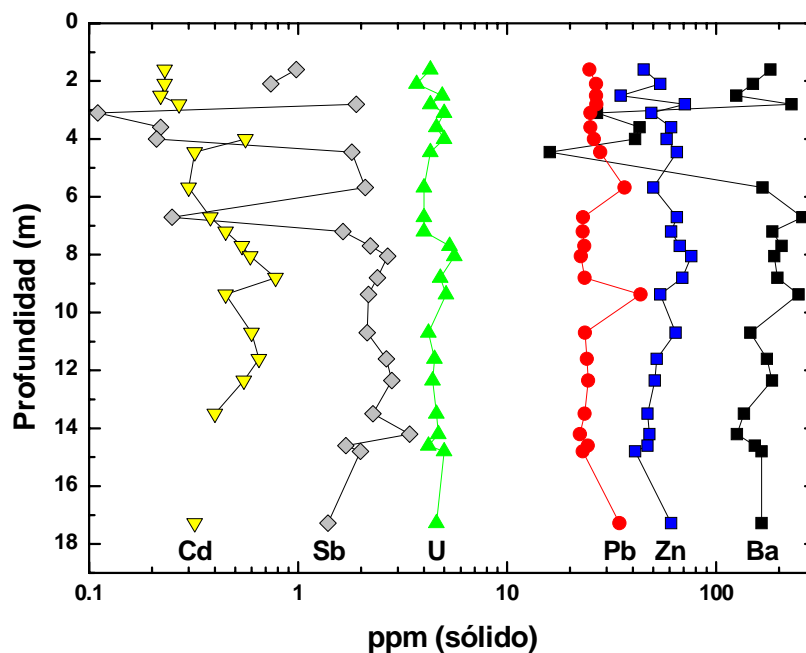


FIGURA 5.7. Variación de la composición química con la profundidad de metales seleccionados procedentes de los serrines de granito del sondeo de O Cerquido (Porriño). Análisis realizados mediante digestión ácida e ICP. La concentración promedio de estos metales es muy parecida a la obtenida para un granito tipo "Rosa Porriño"

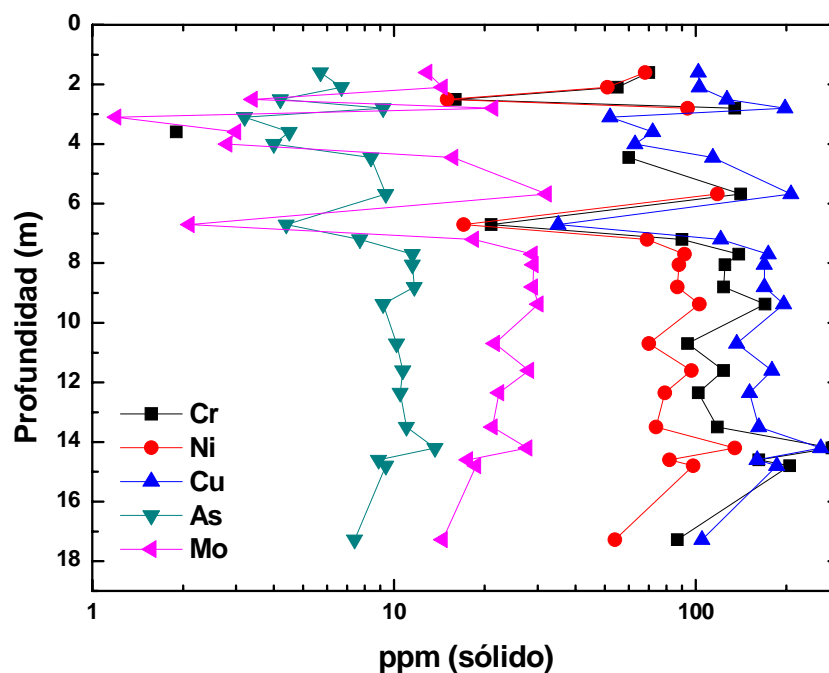


FIGURA 5.8. Variación de la composición química con la profundidad de metales seleccionados procedentes de los serrines de granito del sondeo de O Cerquido (Porriño). Análisis realizados mediante digestión ácida e ICP. La concentración promedio de estos metales es significativamente superior a la obtenida para un granito tipo "Rosa Porriño" y se correlaciona bien con el perfil obtenido para Fe y Ca.

Las figuras 5.9 y 5.10 muestran la pauta de distribución de los elementos traza y elementos mayores de los serrines de granito comparados con los resultados obtenidos en el análisis del granito tipo “Rosa Porriño” (Tablas 5.4-5.5).

Muestra	V	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Sb	Ba	Hg	Pb	U
RP	8.8	7.8	3.2	0.85	46	3.2	<1.2	1.9	0.081	0.23	81.2	<0.1	27.9	4.4
$\sigma$	0.3	0.4	0.3	0.09	1	0.1	-	0.1	0.005	0.02	4.1	-	0.1	0.2

**TABLA 5.4.** Contenido en elementos traza del granito tipo “Rosa Porriño” (en  $\mu\text{g/g}$  de serrín) determinado mediante digestión ácida e ICP.  $\sigma$  representa la desviación estándar de los valores analítico

Muestra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Rosa Porriño	71.9	13.7	0.025	0.247	0.942	3.34	6.94
	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rb <sub>2</sub> O	SrO		
	0.201	0.0529	2.55	0.0304	0.0058		

**TABLA 5.5.** Composición química (elementos mayores) del granito tipo “Rosa Porriño” (en % en peso), determinada a partir de análisis de fluorescencia de rayos X

Las técnicas de caracterización aplicadas a las muestras del sondeo permiten establecer que el vertedero está constituido por dos paquetes de serrines cuya separación física se produce a unos 7 metros de profundidad. El origen de esa diferenciación cabe atribuirlo al cambio en las técnicas de producción y una consiguiente optimización en los consumos de granalla e hidrato de cal.

Aplicando criterios análogos a los elementos traza, se puede observar que en el caso del Cr, Ni, Cu, Mo y Ba se reconoce un aporte netamente antrópico, mientras que en el del resto de los metales la fuente sería natural.

En las figuras 5.11 y 5.12 se representan los diagramas Box & Whisker relativos a la abundancia de elementos mayores y traza seleccionados en la sección inferior y superior del sondeo. Para cada elemento, el rectángulo engloba los percentiles 25 y 75 % mientras que las líneas que parten de ellos son para el 5 y 95 %. La línea horizontal que atraviesa el rectángulo es la media de la población y el cuadrado negro su mediana. Los valores máximo y mínimo se indican mediante una cruz. Así, en cuanto a componentes mayores, el aumento más significativo se produce en el Ca y el Fe. Para estos elementos existe un valor máximo por encima de ese percentil, lo que indica un aporte externo producto del proceso de elaboración. Se observa también que, comparando la sección inferior y la superior, el aporte de esos dos elementos es mayor en la primera de ellas. En relación con el Mg, se observa que el valor medio de los serrines es mayor que el del granito de

referencia. Sin embargo, no se identifica una acusada variación en cuanto a las dos secciones de serrín investigadas. Esto sugiere que el Mg no es necesariamente aportado por el proceso de corte y pulido (ya que cabría esperar un comportamiento análogo al de Ca y Fe) sino que sería atribuible a las múltiples litologías aserradas, mezcladas en los serrines

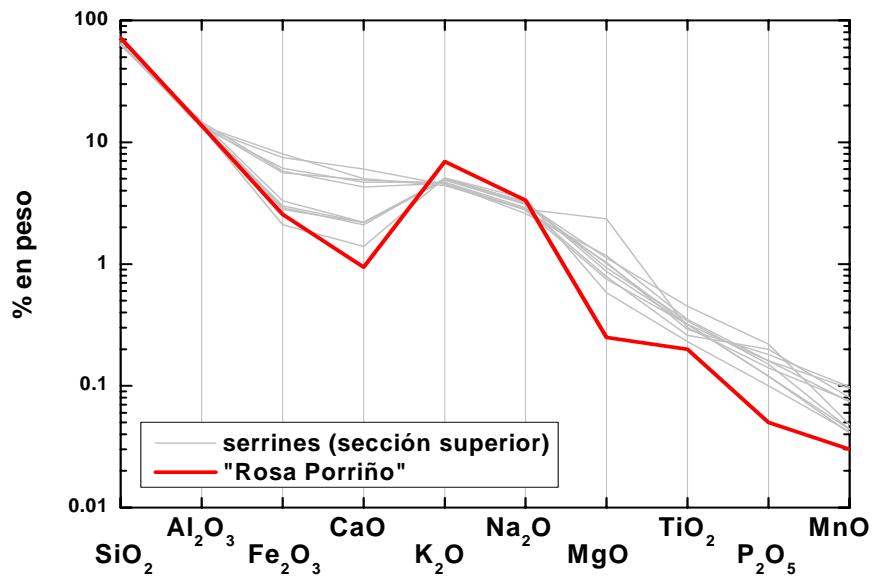


FIGURA 5.9. Pauta de distribución de los elementos mayores de los serrines de granito comparada con la del granito tipo "Rosa Porriño" correspondiente a las muestras tomadas del sondeo realizado en O Cerquido (Porriño) más superficiales ( $z < 7\text{m}$ )

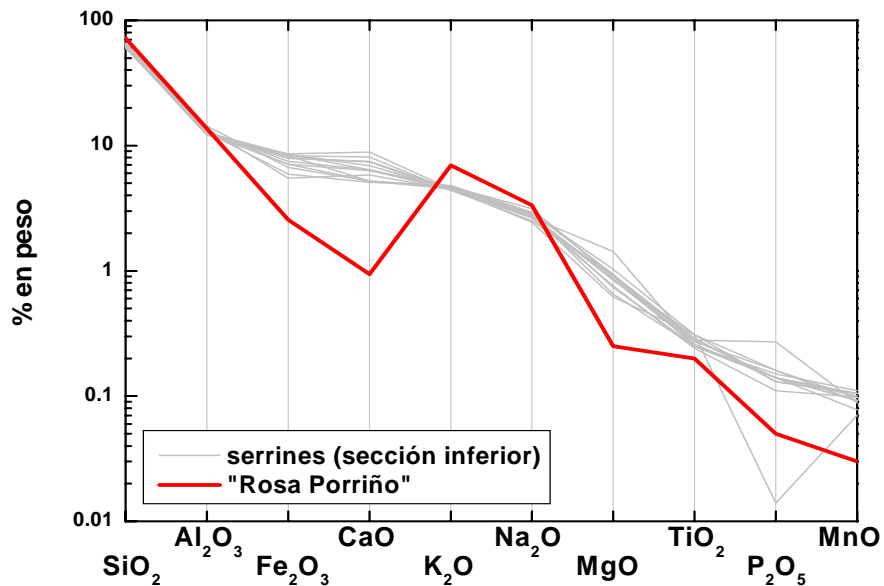
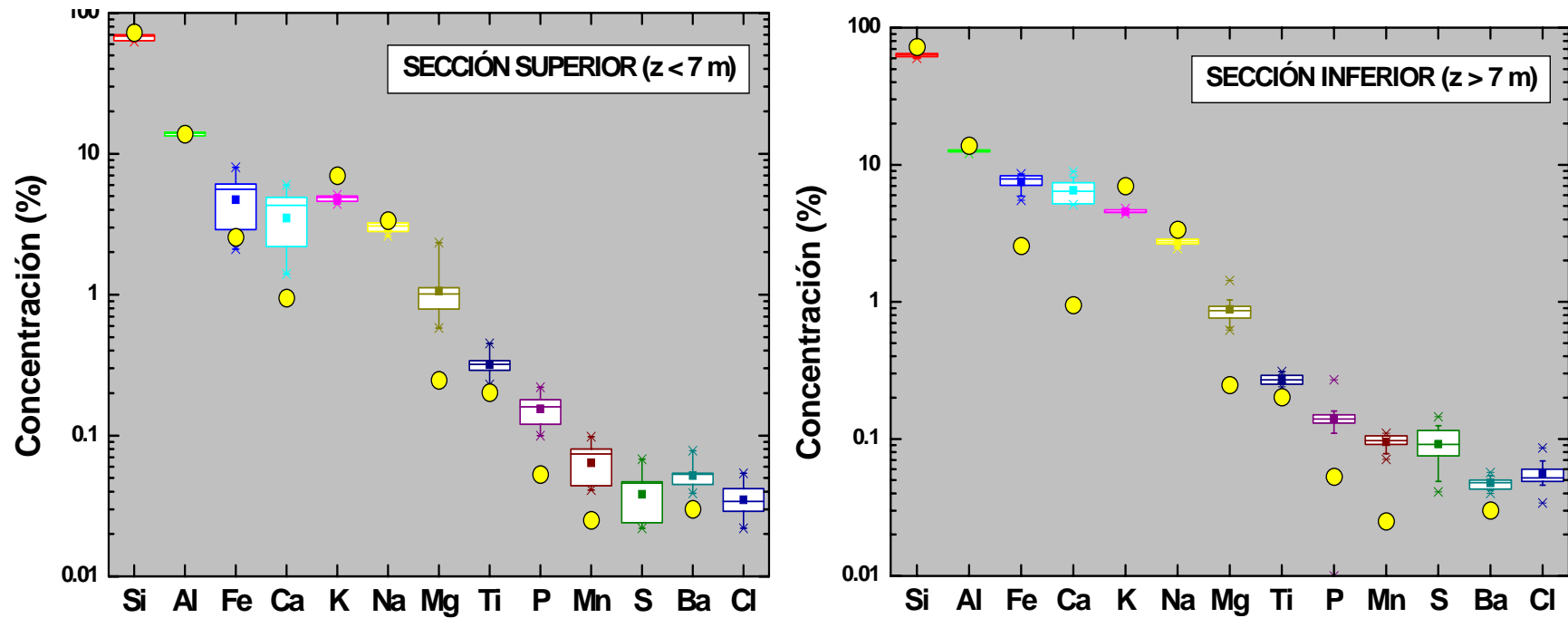


FIGURA 5.10. Pauta de distribución de los elementos mayores de los serrines de granito comparada con la del granito tipo "Rosa Porriño" correspondiente a las muestras tomadas del sondeo realizado en O Cerquido (Porriño) ( $z > 7\text{m}$ )



**FIGURA 5.11.** Diagrama box & whisker relativo a la abundancia de elementos mayores seleccionados en la sección inferior y superior (profundidad mayor o menor de 7 m) del relleno de O Cerquido. Los círculos amarillos corresponden a la composición del granito tipo Rosa Porriño. Para cada elemento, el rectángulo engloba los percentiles 25 y 75 % mientras que las líneas que parten de ellos son para el 5 y 95 %. La línea horizontal que atraviesa los rectángulos es la media de la población y el cuadrado negro su mediana. Los valores máximo y mínimo se indican mediante una cruz.

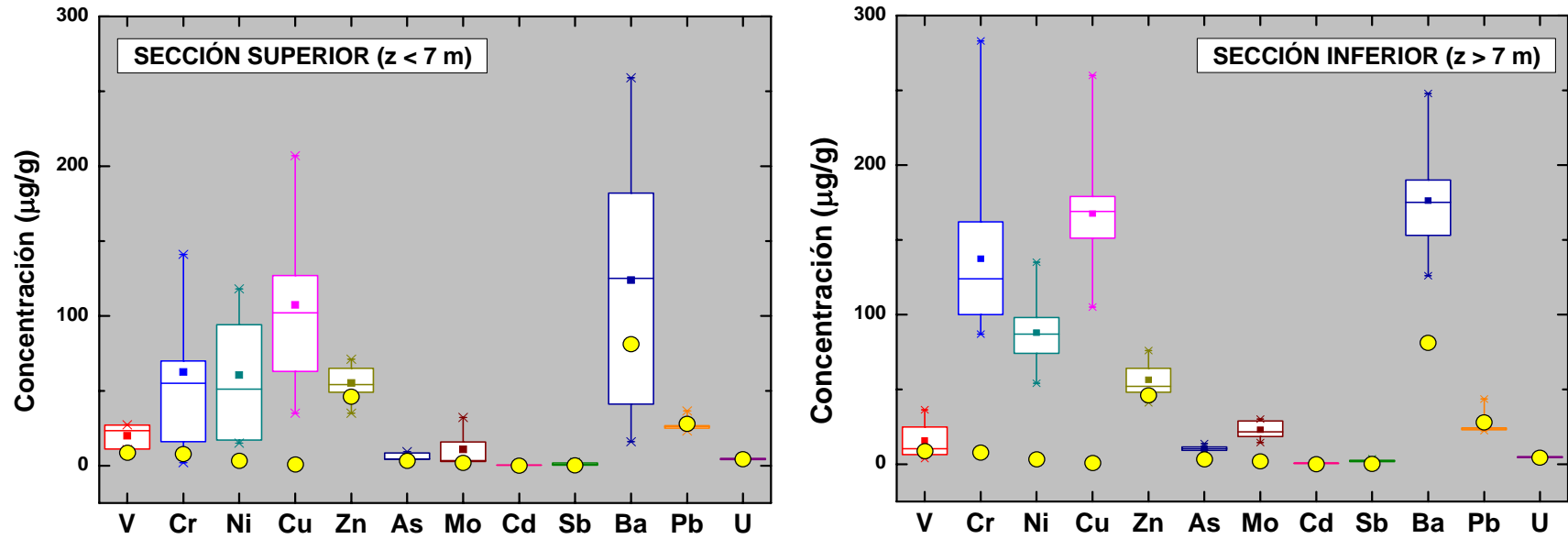


FIGURA 5.12. Diagrama box & whisker relativo a la abundancia de elementos traza seleccionados en la sección inferior y superior (profundidad mayor o menor de 7 m) del relleno de O Cerquido. Los círculos amarillos corresponden a la composición del granito tipo Rosa Porriño. Para cada elemento, el rectángulo engloba los percentiles 25 y 75 % mientras que las líneas que parten de ellos son para el 5 y 95 %. La línea horizontal que atraviesa los rectángulos es la media de la población y el cuadrado negro su mediana. Los valores máximo y mínimo se indican mediante una cruz.

## 5.5 CONTENIDO EN CARBONO Y MATERIA ORGÁNICA

La Tabla 5.6 muestra el contenido en carbono de distintos tramos del desmuestre realizado sobre el testigo de sondeo de O Cerquido. Los equivalentes de  $\text{CaCO}_3$  han sido calculados de acuerdo con el contenido analítico de  $C_{\text{inorg}}$  mientras que el valor de  $C_{\text{org}}$  se ha obtenido por diferencia entre el  $C_{\text{tot}}$  y el  $C_{\text{inorg}}$

Muestra	Cota (m)	$C_{\text{tot}}$	$C_{\text{inorg}}$	$C_{\text{org}}$	Equiv. $\text{CaCO}_3$
S-1	1.6	0.149	0.130	0.019	1.084
S-2	2.1	0.280	0.152	0.128	1.265
S-3	2.5	0.124	0.101	0.023	0.843
S-4	2.8	0.143	0.113	0.030	0.938
S-5	3.1	0.136	0.107	0.029	0.888
S-6	3.6	0.148	0.111	0.037	0.922
S-7	4.0	0.136	0.118	0.018	0.980
S-8	4.45	0.171	0.102	0.069	0.850
S-9	6.7	0.144	0.127	0.018	1.055
S-10	7.2	0.213	0.087	0.126	0.727
S-11	7.7	0.069	0.041	0.028	0.342
S-12	8.05	0.111	0.064	0.047	0.537
S-13	8.8	0.045	0.028	0.018	0.230
S-14	10.7	0.150	0.107	0.043	0.890
S-15	11.6	0.062	0.038	0.023	0.318
S-16	12.35	0.117	0.070	0.047	0.583
S-17	13.5	0.091	0.080	0.011	0.668
S-18	14.2	0.144	0.106	0.039	0.880
S-19	14.6	0.088	0.071	0.016	0.593
S-20	14.8	0.076	0.053	0.022	0.444

**TABLA 5.6.** Contenido en carbono de distintos tramos del desmuestre realizado sobre el testigo de sondeo de O Cerquido, Porriño (en mg/g).

La Figura 5.13 muestra la representación gráfica de los resultados obtenidos mediante esta técnica. Se observa que a una profundidad en torno a los 7 metros existe una zona diferenciada en cuanto al contenido de carbono. La concentración de este elemento es mayor en la zona superior ( $Z < 7$  m) y la concentración disminuye de los 7 metros hacia profundidades mayores. Se entiende que una buena parte del carbono consignado como materia orgánica debe tener origen, a su vez, en las herramientas empleadas en el proceso de corte (granalla, flejes y discos). En la figura 5.4 se observa como el % de granalla es mayor en la zona superior ( $Z > 7$  m), lo que se corresponde con un contenido en  $C_{\text{org}}$  mayor.

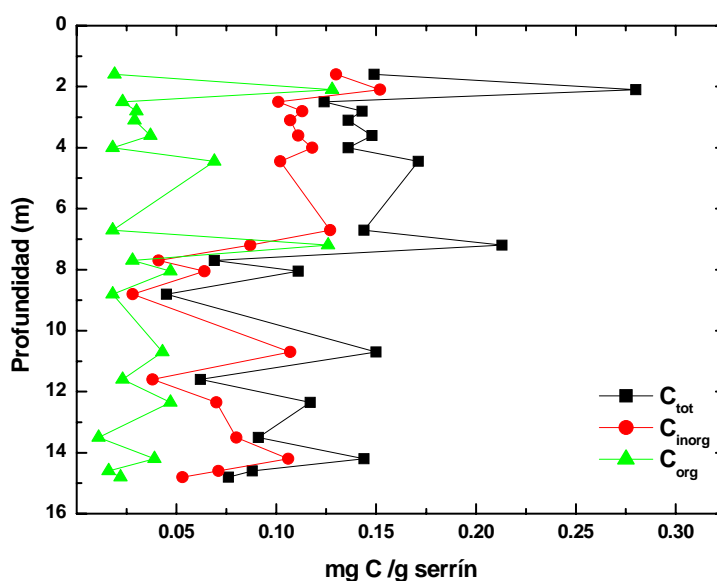


FIGURA 5.13. Variación del contenido de carbono con la profundidad en muestras tomadas del sondeo de O Cerquido (Porriño).  $C_{tot}$ : carbono total;  $C_{org}$ : carbono orgánico;  $C_{inorg}$ : carbono inorgánico

## 5.6. ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN ESTÁTICA

A fin de verificar el potencial contaminante de los serrines de granito del relleno se han realizado una serie de ensayos de lixiviación estática conforme a lo establecido por la norma alemana DIN 38414. En la Tabla 5.7 se muestra el resultado de las determinaciones de alcalinidad y pH. Por otro lado, los resultados obtenidos para los elementos mayores y traza se presentan en las Tablas 4.8 y 4.9

Muestra	Cota (m)	pH	TA	TAC	Muestra	Cota (m)	pH	TA	TAC
S1	1.6	9.20	11.90	72.45	S11	7.7	9.68	12.00	28.50
S2	2.1	8.40	0.00	72.30	S12	8.05	9.92	14.50	34.00
S3	2.5	9.15	6.00	49.50	S13	8.8	10.42	47.25	68.25
S4	2.8	8.45	6.00	57.00	S14	10.7	9.45	11.21	56.05
S5	3.1	9.10	6.75	53.00	S15	11.6	9.87	15.50	32.50
S6	3.6	8.98	2.08	55.58	S16	12.35	9.66	15.50	42.00
S7	4	9.19	7.00	58.50	S17	13.5	9.70	35.75	76.50
S8	4.45	8.51	1.00	50.00	S18	14.2	9.51	25.80	71.00
S9	6.7	9.26	9.50	65.00	S19	14.6	10.05	60.00	93.50
S10	7.2	9.02	6.41	65.00	S20	14.8	9.98	42.25	68.50

TABLA 5.7. Valores de pH, alcalinidad debida a óxidos (TA) y alcalinidad total (TAC) determinada sobre muestras de serrines de granito tomadas del testigo de sondeo extraído del relleno de O Cerquido (Porriño). Las alcalinidades se expresan en mg  $CaCO_3/L$ .



Muestra	Cota (m)	pH	TAC	Na	Al	SiO <sub>2</sub>	K	Ca	Mg	Ti	Fe	Mn
S1	1.6	9.20	72.45	14.624	0.124	9.360	20.910	6.884	3.694	< 4	< 14	0.33
S2	2.1	8.40	72.3	18.599	0.294	2.984	16.840	10.008	3.920	< 4	106.3	2.31
S3	2.5	9.15	49.5	15.772	0.328	10.767	13.998	2.229	1.031	6.150	125.3	2.62
S4	2.8	8.45	57.0	16.932	0.213	5.291	14.606	8.314	0.630	< 4	30.3	0.88
S5	3.1	9.10	53.0	15.975	0.299	10.198	16.570	2.279	1.299	6.072	133.1	2.20
S6	3.6	8.98	55.8	16.080	0.349	7.002	14.158	3.364	0.463	6.459	209.6	3.00
S7	4	9.19	58.5	15.280	0.289	6.750	15.647	5.006	1.995	< 4	60.7	1.58
S8	4.45	8.51	50.0	18.250	0.092	6.904	11.426	9.832	1.657	< 4	39.9	1.71
S9	6.7	9.26	65.0	25.380	0.427	14.731	23.460	2.638	0.435	22.685	260.0	8.50
S10	7.2	9.02	65.0	28.330	0.173	8.840	12.231	7.548	0.378	< 4	102.0	1.24
S11	7.7	9.68	28.5	16.745	0.170	13.621	9.757	18.795	0.260	< 4	< 14	0.20
S12	8.05	9.93	71.0	21.770	0.322	13.948	13.196	14.922	0.040	< 4	< 14	< 0.05
S13	8.8	10.42	68.25	35.110	0.716	20.672	16.299	12.416	0.020	< 4	< 14	0.13
S14	10.7	9.45	56.05	25.660	0.287	8.895	17.735	5.399	0.179	< 4	69.7	1.09
S15	11.6	9.87	32.5	22.800	0.202	14.751	11.432	14.870	0.090	< 4	< 14	0.19
S16	12.35	9.66	42.0	21.440	0.130	18.631	11.692	10.194	0.142	< 4	33.0	0.43
S17	13.5	9.70	76.5	38.490	0.051	51.879	13.902	5.119	0.092	< 4	15.7	0.55
S18	14.2	9.47	106.0	41.660	0.074	50.959	10.395	5.729	0.030	< 4	84.5	1.38
S19	14.6	10.05	93.5	63.875	0.062	65.442	18.763	7.694	0.035	< 4	23.1	0.43
S20	14.8	9.98	68.0	42.600	0.030	48.435	13.176	9.531	0.046	< 4	< 14	0.15

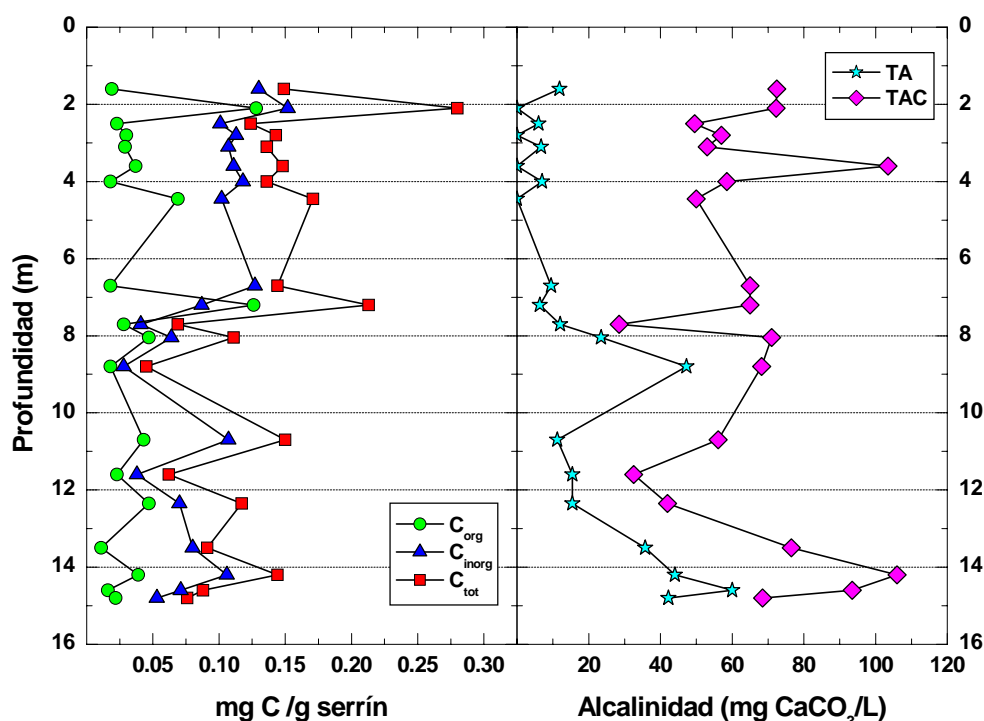
**TABLA 5.8.** Composición química de lixiviados (elementos mayores) realizados de acuerdo con la norma DIN 38414-4 (German Standard Methods) sobre muestras de serrines de granito tomadas del testigo de sondeo extraído del relleno de O Cerquido (Porriño). La alcalinidad (TAC) se expresa como mg CaCO<sub>3</sub>/L; Las concentraciones de Na, Al, SiO<sub>2</sub>, K, Ca, Mg, Cl, SO<sub>4</sub>, HCO<sub>3</sub>, C<sub>tot</sub> y C<sub>org</sub> se expresan en mg/L. La concentración del resto de elementos se indica en µg/L

Muestra	Cota (m)	Cr	Ni	V	Ga	Rb	Sr	UO <sub>2</sub>	MoO <sub>4</sub>	HCO <sub>3</sub>	Cl	SO <sub>4</sub>	C <sub>tot</sub>	C <sub>org</sub>
S1	1.6	< 1	< 0.1	2.76	0.56	31.26	11.63	0.15	9.39	66.092	5.68	14.82	14.93	1.920
S2	2.1	< 1	0.93	0.65	0.62	15.72	11.18	1.52	34.12	77.218	4.46	9.93	28.000	12.800
S3	2.5	< 1	1.18	1.237	0.70	15.98	3.86	19.61	6.28	51.411	3.19	8.51	12.375	2.255
S4	2.8	< 1	< 0.1	1.59	0.65	16.59	10.44	1.83	36.49	57.405	4.26	13.21	14.300	3.000
S5	3.1	< 1	0.54	1.61	0.67	16.79	4.79	11.77	8.78	54.129	3.10	9.40	13.600	2.945
S6	3.6	< 1	0.83	3.00	0.79	13.90	5.79	4.07	8.67	56.389	2.64	4.05	14.800	3.700
S7	4	< 1	< 0.1	1.94	0.78	15.53	5.93	4.80	8.80	59.742	2.47	10.37	13.600	1.840
S8	4.45	< 1	< 0.1	0.72	0.34	8.83	9.08	0.89	35.99	51.817	8.65	13.15	17.100	6.900
S9	6.7	< 1	1.01	2.59	1.07	20.11	5.51	2.65	13.75	64.289	8.89	16.24	14.415	1.760
S10	7.2	< 1	0.28	2.56	0.51	8.50	4.02	0.59	50.52	44.197	8.98	19.08	21.300	12.600
S11	7.7	< 1	< 0.1	39.36	2.99	11.48	9.03	0.05	40.79	20.854	17.84	38.13	6.925	2.820
S12	8.05	2.408	< 0.1	61.98	6.26	15.70	9.00	0.02	50.14	32.513	17.72	36.68	11.100	4.700
S13	8.8	2.76	< 0.1	93.43	13.80	18.70	6.04	0.02	67.94	13.996	18.29	32.99	4.525	1.770
S14	10.7	< 1	< 0.1	4.52	1.00	17.08	2.34	0.89	34.31	54.357	11.14	15.60	15.000	4.300
S15	11.6	1.27	< 0.1	62.51	3.60	13.94	11.39	0.04	44.05	19.381	13.97	47.17	6.155	2.340
S16	12.35	< 1	< 0.1	36.22	1.69	11.83	13.78	0.06	14.61	35.561	10.11	24.05	11.700	4.700
S17	13.5	< 1	< 0.1	39.54	0.35	16.69	10.95	0.15	29.99	40.692	14.41	15.65	9.140	1.130
S18	14.2	< 1	0.28	17.08	0.19	9.57	13.24	0.26	24.24	53.849	18.09	14.85	14.400	3.800
S19	14.6	1.09	0.27	57.09	0.53	18.83	18.12	0.05	122.19	36.069	22.13	38.34	8.760	1.660
S20	14.8	1.28	< 0.1	51.24	0.82	13.38	22.82	0.03	60.69	26.925	16.09	46.78	7.600	2.300

**TABLA 5.9.** Composición química de lixiviados (elementos traza) realizados de acuerdo con la norma DIN 38414-4 (German Standard Methods) sobre muestras de serrines de granito tomadas del testigo de sondeo extraído del relleno de O Cerquido (Porriño). La alcalinidad (TAC) se expresa como mg CaCO<sub>3</sub>/L; Las concentraciones de Na, Al, SiO<sub>2</sub>, K, Ca, Mg, Cl, SO<sub>4</sub>, HCO<sub>3</sub>, C<sub>tot</sub> y C<sub>org</sub> se expresan en mg/L. La concentración del resto de elementos se indica en µg/L

Las figuras 5.14 a la 5.31 muestran de forma gráfica los resultados obtenidos a través de la comparación de la composición química de la fase acuosa y la del sólido asociado a la misma.

La figura 5.14 muestra la comparación de la alcalinidad y el contenido total de C a lo largo del sondeo. Se observa una clara diferencia de dos zonas en la cota de 7 m. Se observa que la alcalinidad tiene valores mayores a medida que se profundiza e el sondeo, comportamiento opuesto al observado para el carbono (cuyo comportamiento es análogo al del carbono orgánico e inorgánico) para el que la concentración disminuye a medida que aumenta la profundidad.



**FIGURA 5.14.** Comparación entre el contenido de C y la alcalinidad de muestras de serrines de granito procedentes del testigo de sondeo del relleno de O Cerquido (Porriño). C<sub>org</sub>: carbono orgánico; C<sub>inorg</sub>: carbono inorgánico; C<sub>tot</sub>: carbono total; TA: alcalinidad debida a óxidos; TAC: alcalinidad total

La figura 5.15 muestra la relación entre el pH y la alcalinidad determinados en lixiviados realizados sobre muestras tomadas del sondeo de O Cerquido (Porriño). Se observa una tendencia generalizada de aumento del pH a medida que aumenta la alcalinidad. Esta tendencia se ve alterada en las muestras S11 (z~8m) y S15 (z~12m), donde el pH aumenta al disminuir la alcalinidad. Este hecho es debido a que a esa misma profundidad la alcalinidad debida a los

hidróxidos está aumentando (figura 5.14). De este modo, un pequeño aumento en la concentración de iones hidróxido conlleva un aumento del pH.

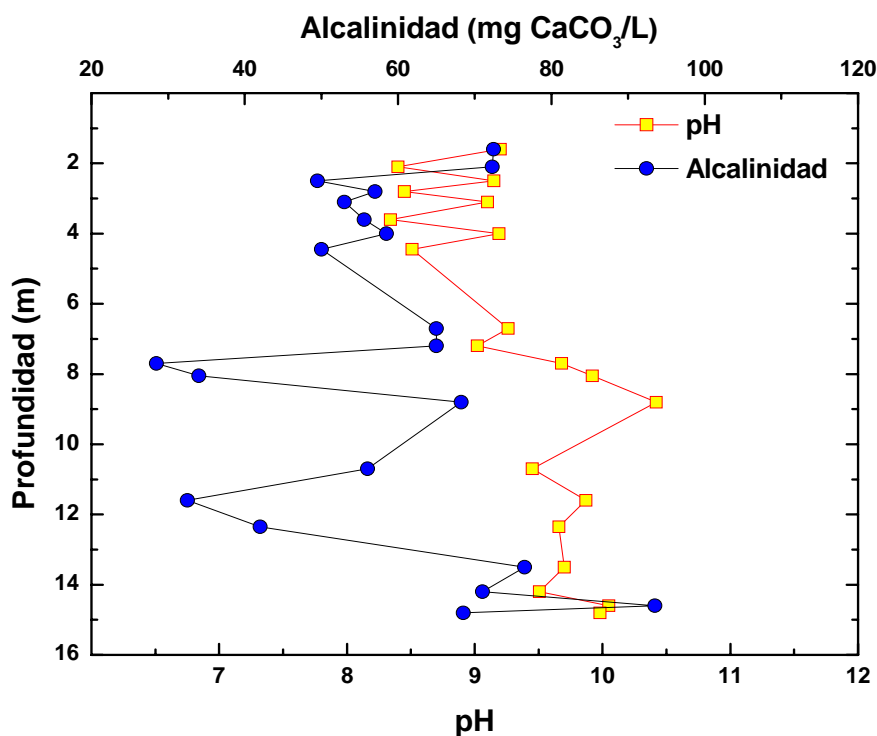


FIGURA 5.15. Relación entre el pH y la alcalinidad determinados en lixiviados realizados sobre muestras tomadas del sondeo de O Cerquido (Porriño)

Las figuras 5.16-5.31 muestran de forma gráfica los resultados obtenidos a través de la comparación de la composición de la fase acuosa y la del sólido asociado a la misma.

En la figura 5.16 y 5.17 se muestran los resultados obtenidos para el calcio y el magnesio. Se puede observar como en ambos casos la solubilidad del sólido controla la composición química del agua. En el caso del calcio, al igual que se puede observar para, Rb, SiO<sub>2</sub>, Sr y Fe (Figuras 4.18-4.21) se observan dos zonas diferenciadas por encima y por debajo de la cota de los 7 m de profundidad.

Las figuras 5.21 y 5.22 muestran los resultados obtenidos para el Rubidio y el Potasio. En ambos casos la solubilidad de la fase sólida controla la composición química del agua (por debajo de los 7 metros en el caso del rubidio y por debajo de los 4-5 m en el caso del potasio). Por encima de estas cotas en ambos casos el comportamiento entre fase sólida y acuosa es antagónico.

Las figuras 5.23, 5.19 y 5.24 muestran la relación entre las fases sólidas y acuosas de sodio, silicio y molibdeno. Se puede observar como a medida que aumenta la profundidad aumenta la solubilidad de las tres especies. En el caso del silicio y el molibdeno la solubilidad del sólido condiciona la composición química de la fase acuosa. En estos dos elementos se observa un pico en la zona de los 8 metros que marca un comportamiento químico diferente a partir de esta profundidad.

La figura 5.20 y 5.25 representan la relación entre las fases sólida y acuosa del estroncio y aluminio. En la figura del estroncio se observa un comportamiento antagónico entre la fase sólida y la fase acuosa entre los 3 y los 12 metros. Para el aluminio se observa este mismo comportamiento entre los 7 y los 12 metros de profundidad.

En las figuras que representan la comparación de la fase sólida y líquida del hierro, níquel, y manganeso (Figuras 5.21, 5.26 y 5.27 respectivamente), se observa un comportamiento muy semejante. Para las 3 especies se aprecia un pico en torno a los 8 metros. En el hierro se observan concentraciones mayores en el agua por encima de los 8 metros. Este comportamiento se corresponde con el elevado % de granalla que existe en esta zona (Figura 5.4).

La figura 5.28 muestra la relación entre el vanadio presente en los serrines y la concentración de vanadio disuelto. Se observa un comportamiento antagónico entre las fases sólida y acuosa a lo largo del sondeo.

En la figura 5.29 se observa una disminución en la solubilidad del uranio a medida que aumenta la profundidad del sondeo.

Las figuras 5.30 y 5.31 muestran la comparación de la fase sólida y fase acuosa para el sulfato y el cloruro. En la figura del azufre se puede observar como la solubilidad del sólido condiciona la composición del sulfato en la fase acuosa. De nuevo, se observa un pico en la concentración en torno a los 8 metros de profundidad. Se puede apreciar un comportamiento semejante para el cloro. En los dos casos se observa un aumento de la solubilidad a medida que aumenta la profundidad.

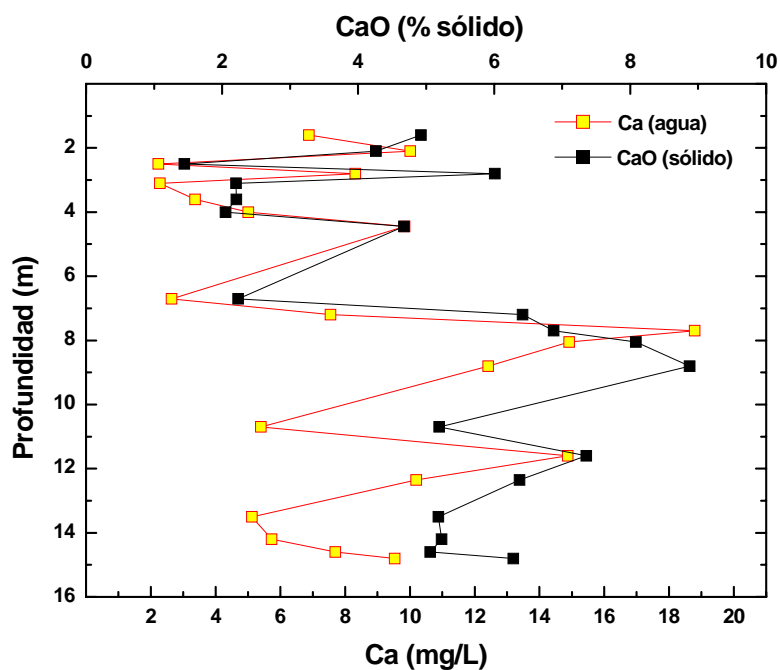


FIGURA 5.16. Relación entre el calcio presente en los serrines (como % en peso de CaO) y la concentración de Ca disuelto (expresado como mg/L de Ca) en los lixiviados realizados sobre muestras tomadas del sondeo de O Cerquido (Porriño)

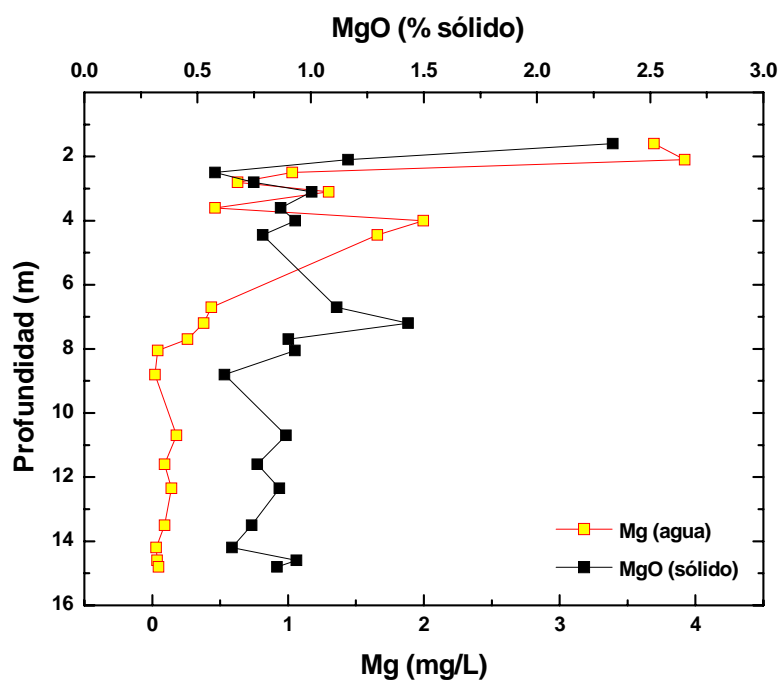


FIGURA 5.17. Relación entre el magnesio presente en los serrines (como % en peso de MgO) y la concentración de magnesio disuelto (expresado como mg/L de Mg) en los lixiviados realizados sobre muestras tomadas del sondeo de O Cerquido (Porriño)

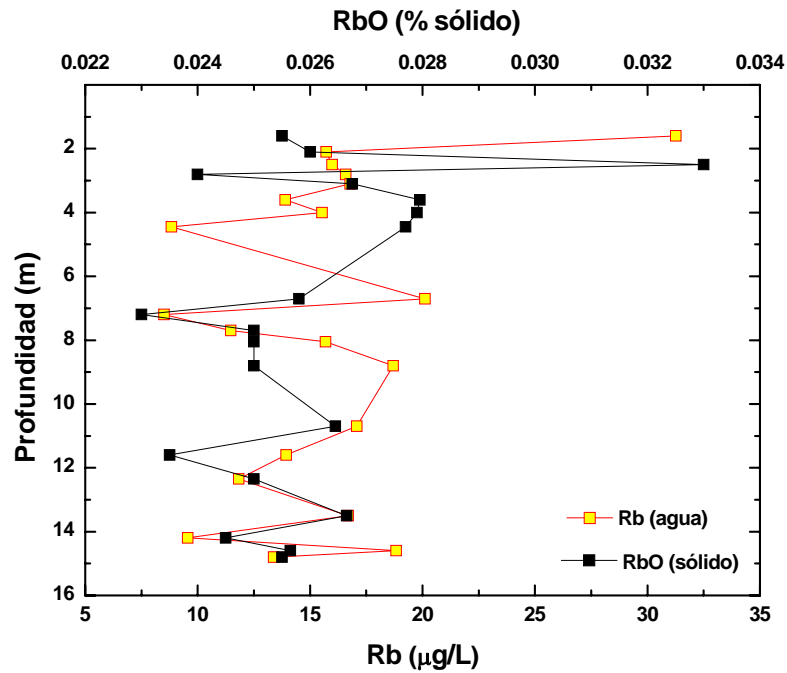


FIGURA 5.18. Relación entre el rubidio presente en los serrines (como % en peso de RbO) y la concentración de estroncio disuelto (expresado como µg/L de Rb) en los lixiviados realizados sobre muestras tomadas del sondeo de O Cerquido (Porriño)

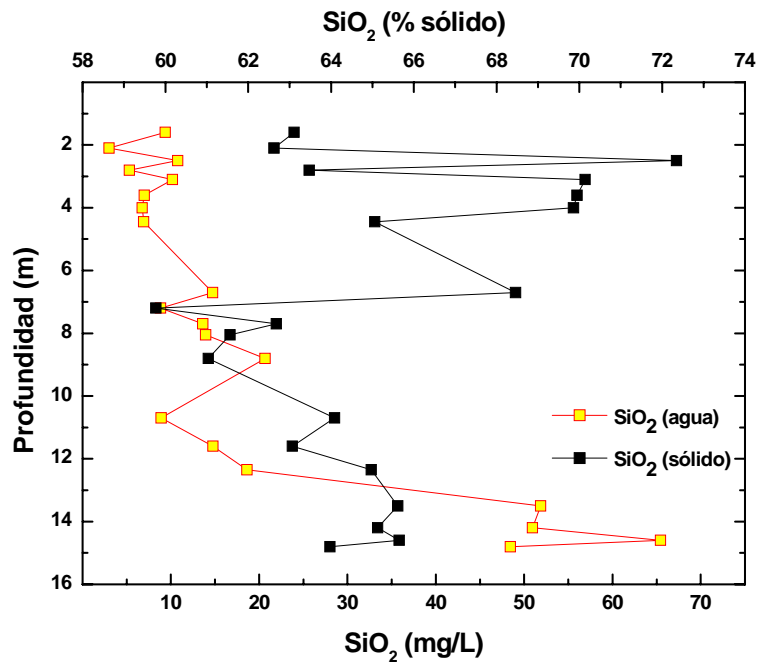


FIGURA 5.19 Relación entre la sílice presente en los serrines (como % en peso de SiO<sub>2</sub>) y la concentración de sílice disuelta (expresado como µg/L de SiO<sub>2</sub>) en los lixiviados realizados sobre muestras tomadas del sondeo de O Cerquido (Porriño)

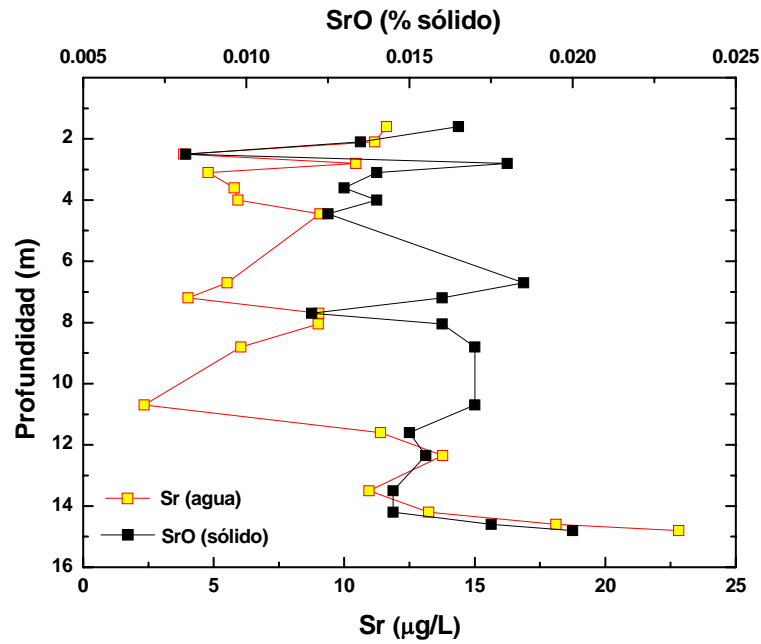


FIGURA 5.20. Relación entre el estroncio presente en los serrines (como % en peso de SrO) y la concentración de estroncio disuelto (expresado como µg/L de Sr) en los lixiviados realizados sobre muestras tomadas del sondeo de O Cerquido (Porriño)

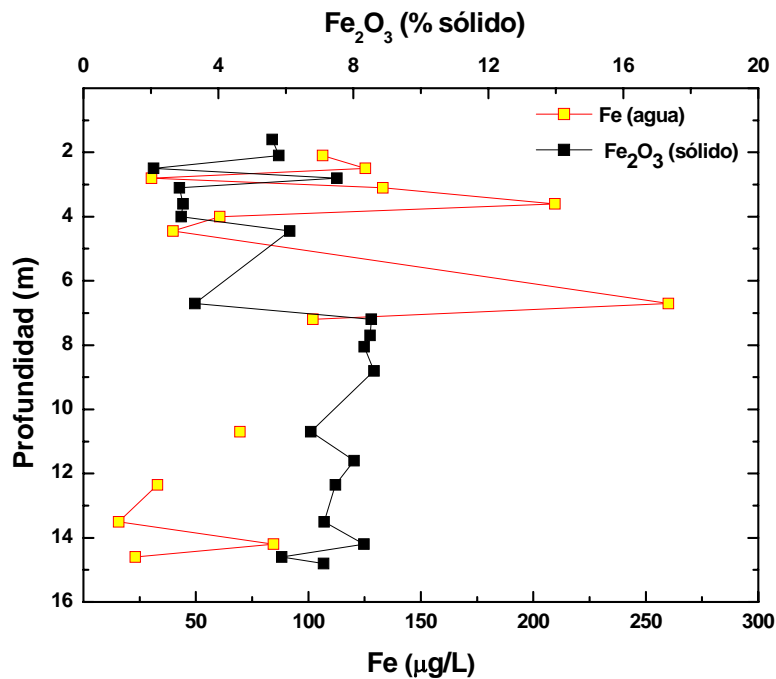


FIGURA 5.21 Relación entre el hierro presente en los serrines (como % en peso de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y la concentración de hierro disuelto (expresado como µg/L de Fe) en los lixiviados realizados sobre muestras tomadas del sondeo de O Cerquido (Porriño)



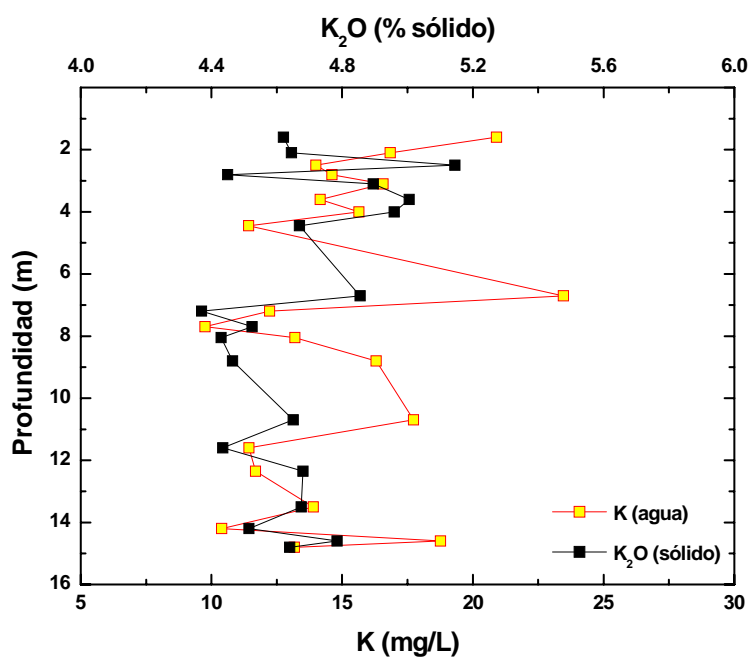


FIGURA 5.22. Relación entre el potasio presente en los serrines (como % en peso de  $K_2O$ ) y la concentración de potasio disuelto (expresado como mg/L de K) en los lixiviados realizados sobre muestras tomadas del sondeo de O Cerquido (Porriño)

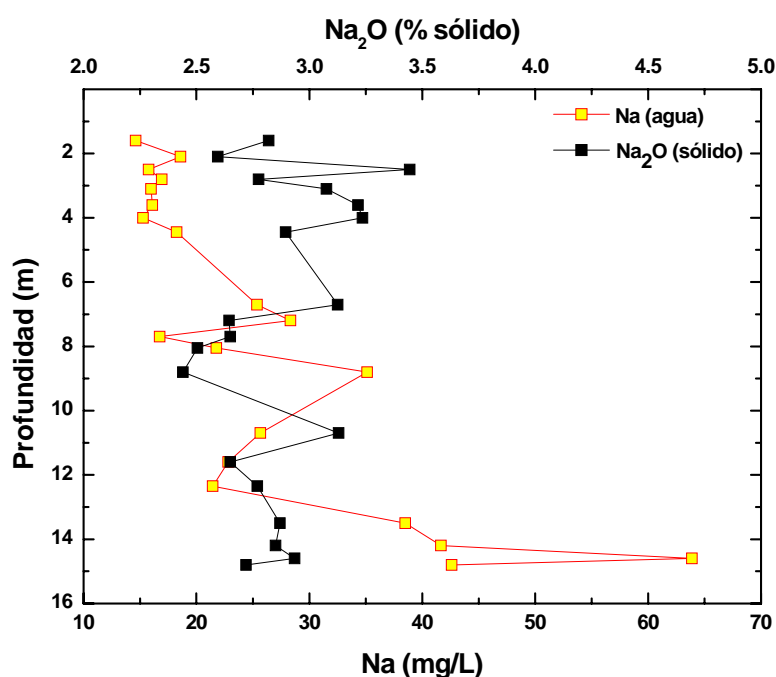


FIGURA 5.23. Relación entre el sodio presente en los serrines (como % en peso de  $Na_2O$ ) y la concentración de Na disuelto (expresado como mg/L de Na) en los lixiviados realizados sobre muestras tomadas del sondeo de O Cerquido (Porriño)

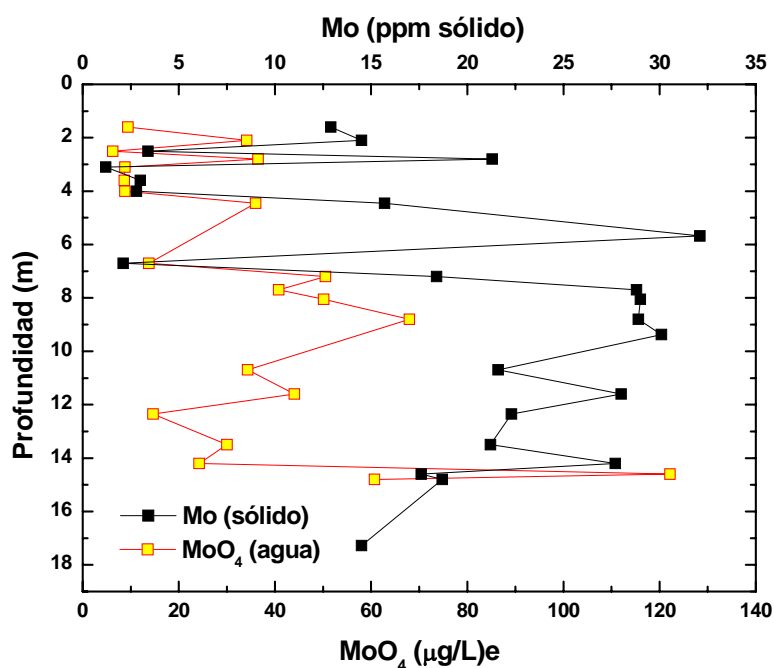


FIGURA 5.24. Relación entre el molibdeno presente en los serrines (como % en peso de Mo) y la concentración de molibdeno disuelto (expresado como  $\mu\text{g/L}$ )

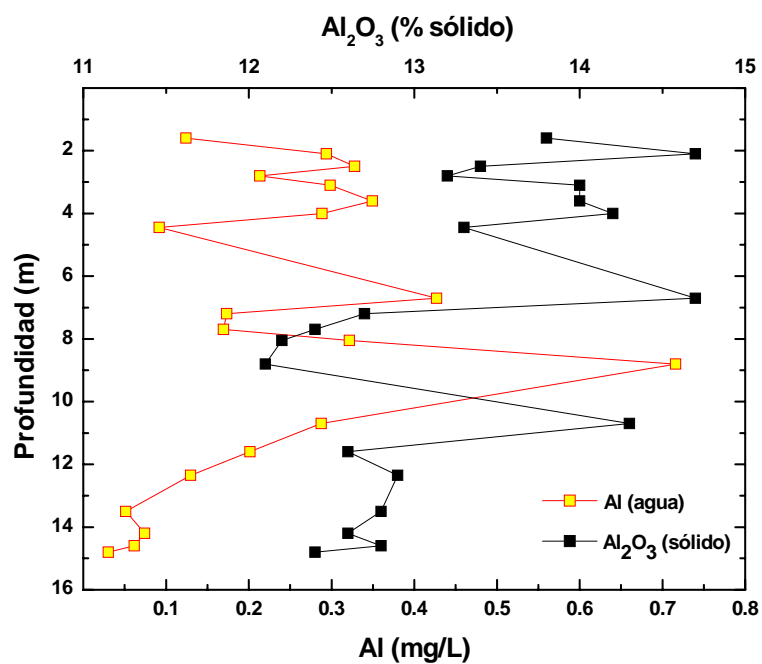


FIGURA 5.25 Relación entre el Al presente en los serrines (como % en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y la concentración de Al disuelto en los lixiviados (expresado como  $\text{mg/L}$  de Al) realizados sobre muestras tomadas del sondeo de O Cerquido (Porriño)

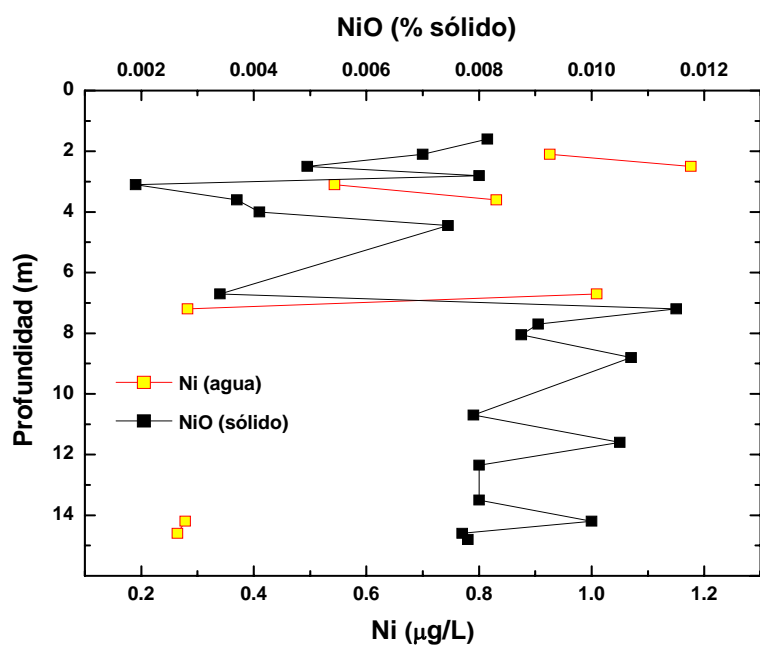


FIGURA 5.26 Relación entre el níquel presente en los serrines (como % en peso de NiO) y la concentración de níquel disuelto (expresado como µg/L de Ni) en los lixiviados realizados sobre muestras tomadas del sondeo de O Cerquido (Porriño)

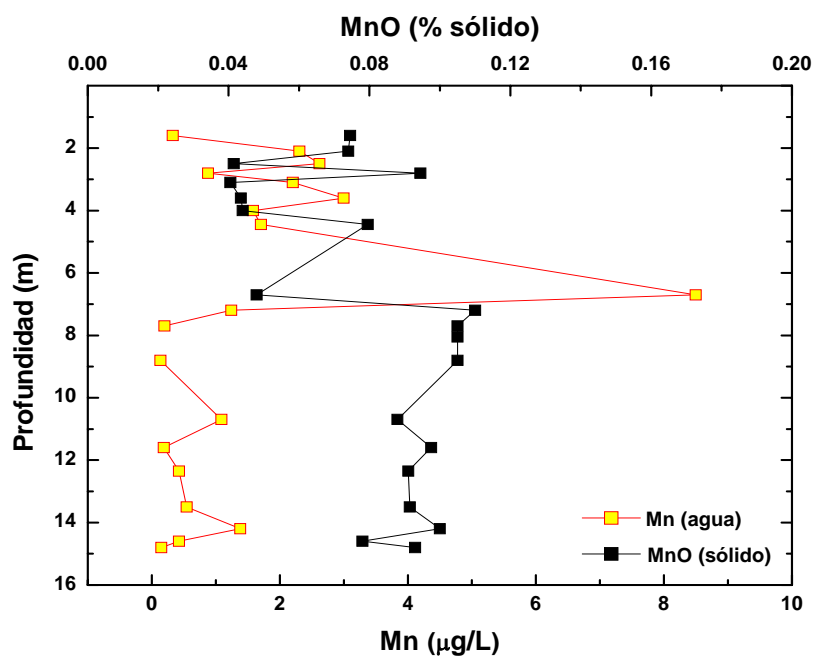


FIGURA 5.27 Relación entre el manganeso presente en los serrines (como % en peso de MnO) y la concentración de manganeso disuelto (expresado como µg/L de Mn) en los lixiviados realizados sobre muestras tomadas del sondeo de O Cerquido (Porriño)

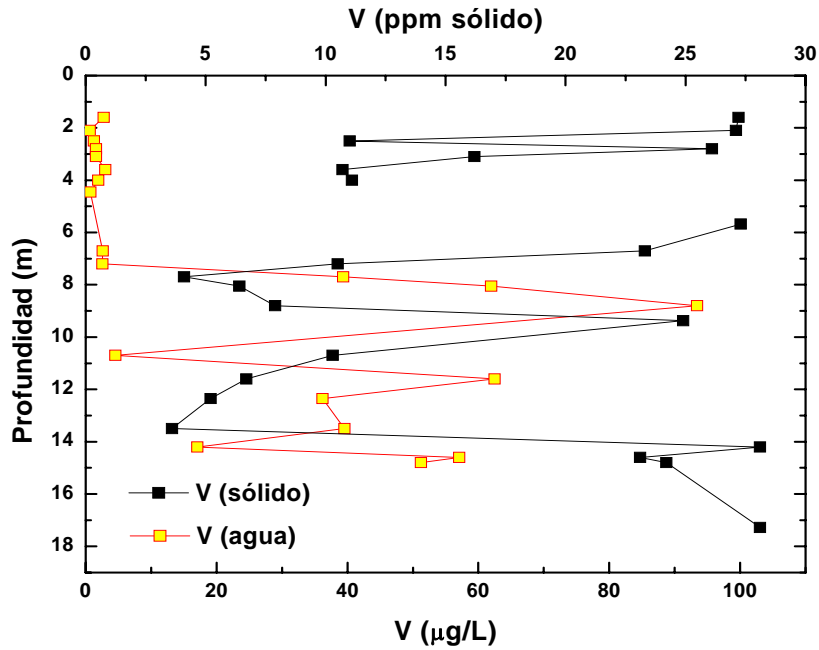


FIGURA 5.28. Relación entre el vanadio presente en los serrines (como  $\mu\text{g/g}$  de V) y la concentración de vanadio disuelto (expresado como  $\mu\text{g/L}$  de V) en los lixiviados realizados sobre muestras tomadas del sondeo de O Cerquido (Porriño)

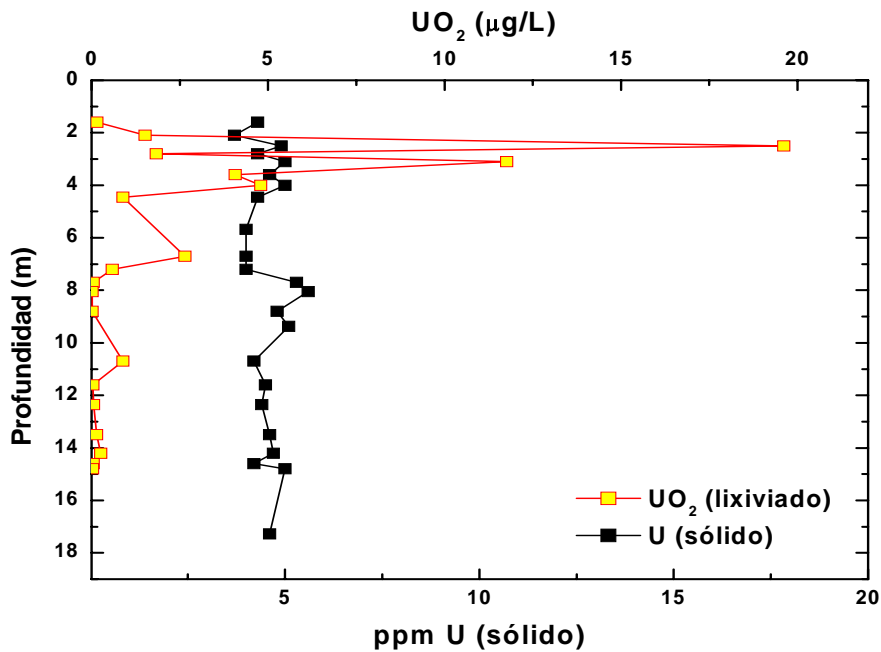


FIGURA 5.29. Relación entre el uranio presente en los serrines (como % en peso de U) y la concentración de uranio disuelto (expresado como  $\mu\text{g/L}$  de  $\text{UO}_2$ ) en los lixiviados realizados sobre muestras tomadas del sondeo de O Cerquido (Porriño)

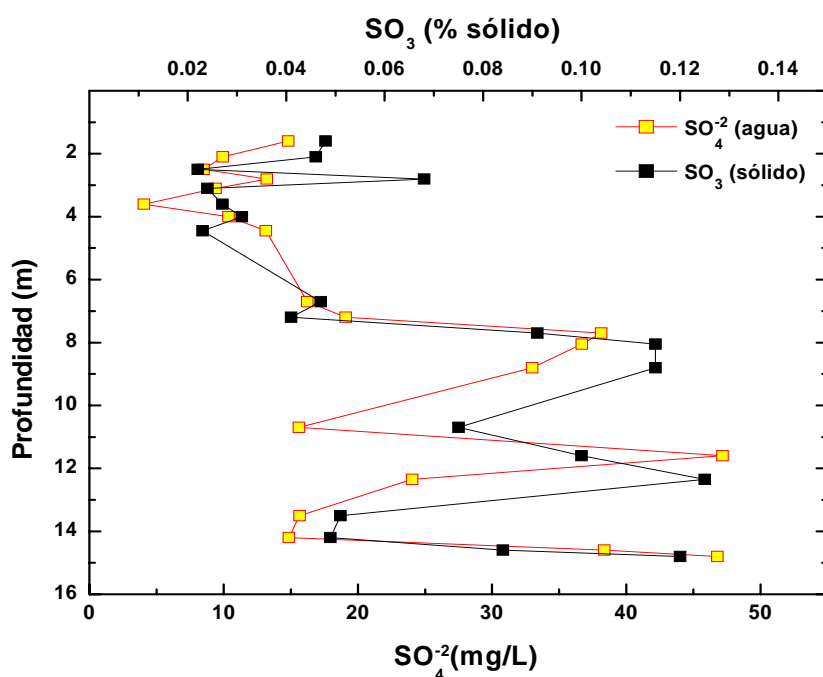


FIGURA 5.30. Relación entre el  $\text{SO}_3$  presente en los serrines (como % en peso de  $\text{SO}_3$ ) y la concentración de azufre disuelto (expresado como  $\mu\text{g/L}$  de  $\text{SO}_4^{2-}$ ) en los lixiviados realizados sobre muestras tomadas del sondeo de O Cerquido (Porriño)

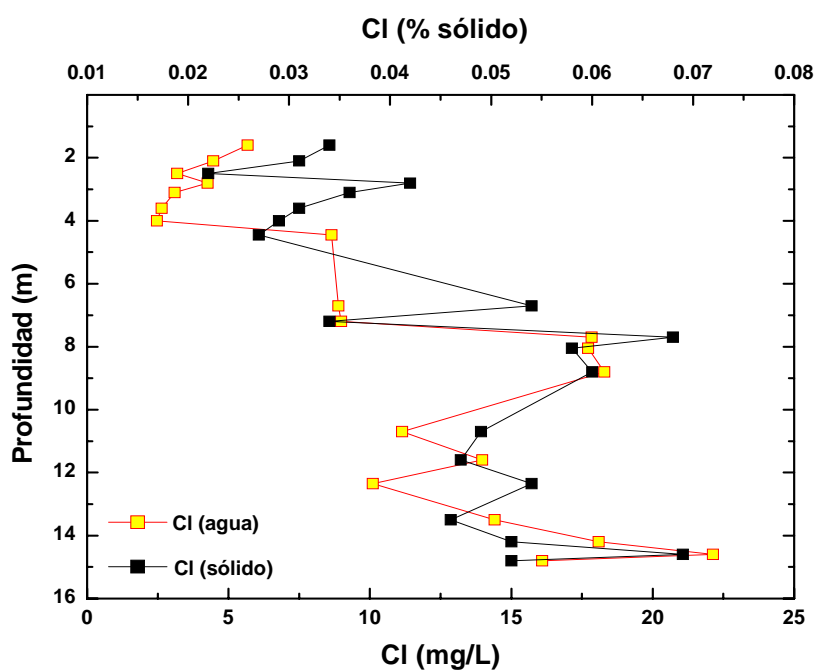


FIGURA 5.31. Relación entre el cloro presente en los serrines (como % en peso de  $\text{Cl}$ ) y la concentración de cloro disuelto (expresado como  $\mu\text{g/L}$  de  $\text{Cl}$ ) en los lixiviados realizados sobre muestras tomadas del sondeo de O Cerquido (Porriño)

### 5.7 COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS DE LIXIVIACIÓN CON LO ESTABLECIDO EN EL R.D. 1481/2001

La Tabla 5.10 muestra los valores límite establecidos por el Consejo de la Unión Europea y en ella se comparan éstos con los valores obtenidos para los ensayos de lixiviación estática realizados con las muestras del sondeo. Los resultados obtenidos se dividen en 2: Aquellos que se encuentran para muestras recogidas por encima de los 7 m y los que están a profundidades mayores de 7 m según lo explicado anteriormente:

Componente	30g/300 mL 24 horas (mg/kg materia seca)				
	Inertes	No peligrosos	Peligrosos	Resultados (z<7m)	Resultados (z>7m)
As	0.5	2	25	-	-
Ba	20	100	300	-	-
Cd	0.04	1	5	-	-
Cr <sub>tot</sub>	0.5	10	70	<0.01	0.014
Cu	2	50	100	-	-
Hg	0.01	0.2	2	-	-
Mo	0.5	10	30	0.12	0.29
Ni	0.4	10	40	0.0027	0.0026
Pb	0.5	10	50	-	-
Sb	0.06	0.7	5	-	-
Se	0.1	0.5	7	-	-
Zn	4	50	200	--	-
Cl <sup>-</sup>	800	15000	25000	43.3	99.6
F <sup>-</sup>	10	150	500	-	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1000	20000	50000	168.7	329.31
TSD	4000	60000	100000	-	-
COD	500	800	1000	-	-
Índice de fenol	1	-	-	-	-

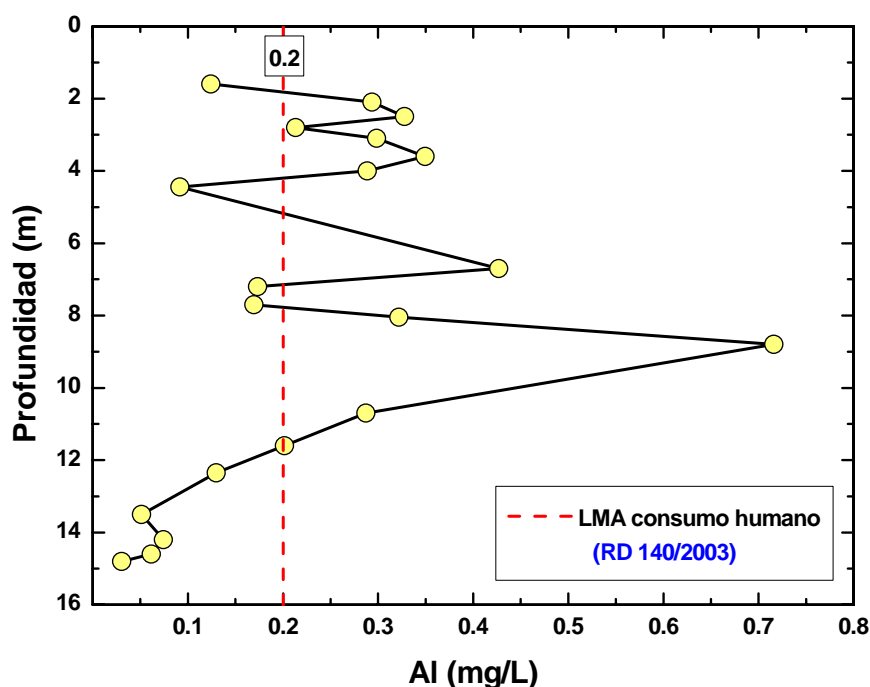
**TABLA 5.10** Valores límite establecidos por el El Consejo de la Unión Europea y comparación con los valores obtenidos para los ensayos de lixiviación estática realizados en las muestras del sondeo

Las figuras 5.32 a 5.42 muestran la comparación de las composiciones de los lixiviados obtenidos y los límites fijados por distintas disposiciones legales vigentes en la actualidad. Los valores legislados se toman como valores de referencia para comparar la calidad de las aguas y saber su influencia en el medio receptor, aunque no van a ser destinadas al consumo humano. Se puede observar que, a excepción

del aluminio y pH, ninguno de los elementos analizados excede las concentraciones impuestas para ser considerada apta para el consumo humano.

### *Aluminio:*

La figura 5.32 muestra la comparación entre los resultados obtenidos en la determinación de aluminio en la fase acuosa de los ensayos de lixiviación realizados en distintas muestras del sondeo de O Cerquido respecto del límite máximo admisible (LMA) para aguas de consumo humano, de acuerdo con el RD 140/2003. Se observa que las concentraciones de aluminio determinadas están por encima de los valores legislados. (Ver capítulo 6)



**FIGURA 5.32.** Comparación entre los resultados obtenidos en la determinación de Al en la fase acuosa de los ensayos de lixiviación realizados en distintas muestras del sondeo de O Cerquido respecto del límite máximo admisible (LMA) para aguas de consumo humano, de acuerdo con el RD 140/2003

### *Cromo:*

El cromo es un metal sobre el que existe una acusada percepción de riesgo ambiental y sobre el que la legislación sobre aguas para distintos usos establece una limitaciones más estrictas. Como se puede observar en la figura 5.33 en ningún caso la concentración de cromo analizada sobrepasa los distintos límites legales establecidos para su composición.

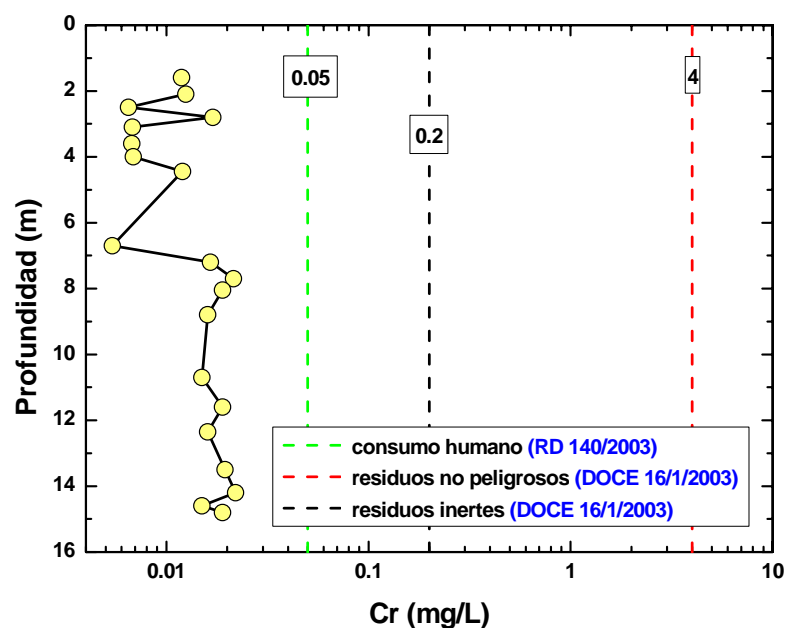


FIGURA 5.33. Comparación entre los resultados obtenidos en la determinación de  $Cr_{total}$  en la fase acuosa de los ensayos de lixiviación realizados en distintas muestras del sondeo de O Cerquido respecto del límite máximo admisible (LMA) para aguas de consumo humano (RD 140/2003), para lixiviados procedentes de residuos no peligrosos y de residuos inertes (DOCE 16/1/2003)

### *Manganeso:*

La figura 5.34 muestra la comparación entre los resultados obtenidos en la determinación de manganeso total en la fase acuosa de los ensayos de lixiviación realizados en distintas muestras del sondeo de O Cerquido respecto del límite máximo admisible (LMA) para aguas de consumo humano, de acuerdo con el RD 140/2003

El manganeso constituye una impureza indeseable en aguas de consumo debido a su tendencia a depositar incrustaciones de óxidos de color negro (Hem, 1992).

La Unión Europea fija un límite de 0.05 mg/L como concentración máxima admisible para este elemento en aguas de consumo humano si bien este límite afecta al problema de las incrustaciones anteriormente mencionado puesto que el manganeso es un elemento esencial para la vida animal y vegetal.

La concentración de manganeso en las aguas de los lixiviados acuosos es muy baja (del orden de 0.1  $\mu\text{g/L}$ ). Dichos valores son congruentes con la limitada presencia de este elemento químico en los serrines. (Ver capítulo 6)



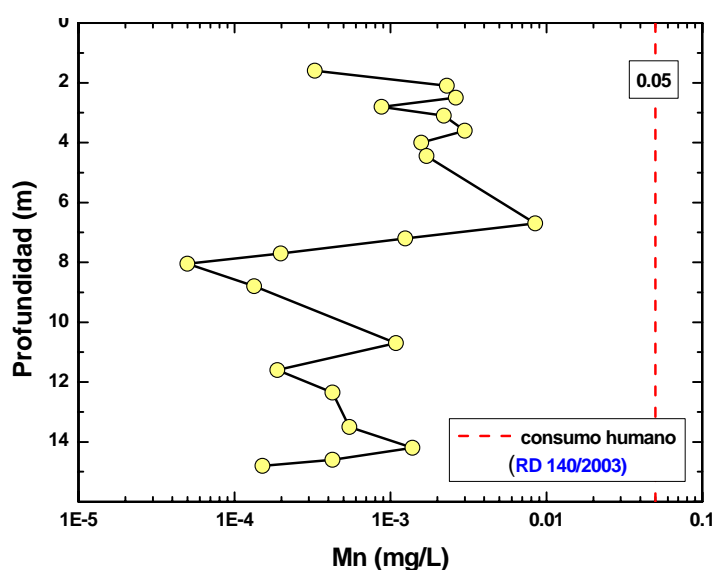


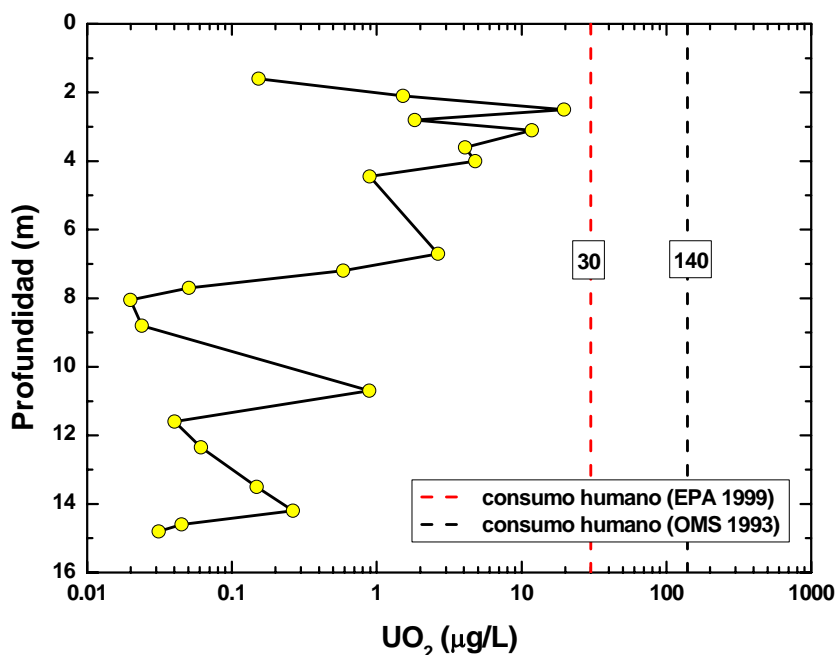
FIGURA 5.34. Comparación entre los resultados obtenidos en la determinación de  $Mn_{total}$  en la fase acuosa de los ensayos de lixiviación realizados en distintas muestras del sondeo de O Cerquido respecto del límite máximo admisible (LMA) para aguas de consumo humano, de acuerdo con el RD 140/2003

### *Uranio:*

La Figura 5.35 muestra la comparación entre los resultados obtenidos en la determinación de uranio en la fase acuosa de los ensayos de lixiviación realizados en distintas muestras del sondeo de O Cerquido respecto del límites máximo admisible (LMA) y recomendado por la Asociación para la protección ambiental norteamericana (EPA, 1999) y la Organización Mundial de la Salud (OMS, 1993), respectivamente, para aguas de consumo humano

Los estándares europeos relativos a la calidad de aguas para consumo humano, en lo que hace referencia al uranio, no hace mención explícita de concentración máxima admisible. Sin embargo, la Organización Mundial de la Salud sugiere un valor máximo de 1.4 mg/L mientras que la U.S. EPA asigna un valor límite de 30  $\mu\text{g/L}$ .

Los resultados de los lixiviados acuosos de los serrines de granito correspondientes a las diferentes muestras del sondeo presentan concentraciones de  $UO_2$  que quedan muy lejos de lo regulado por la EPA americana (Ver Capítulo 5).

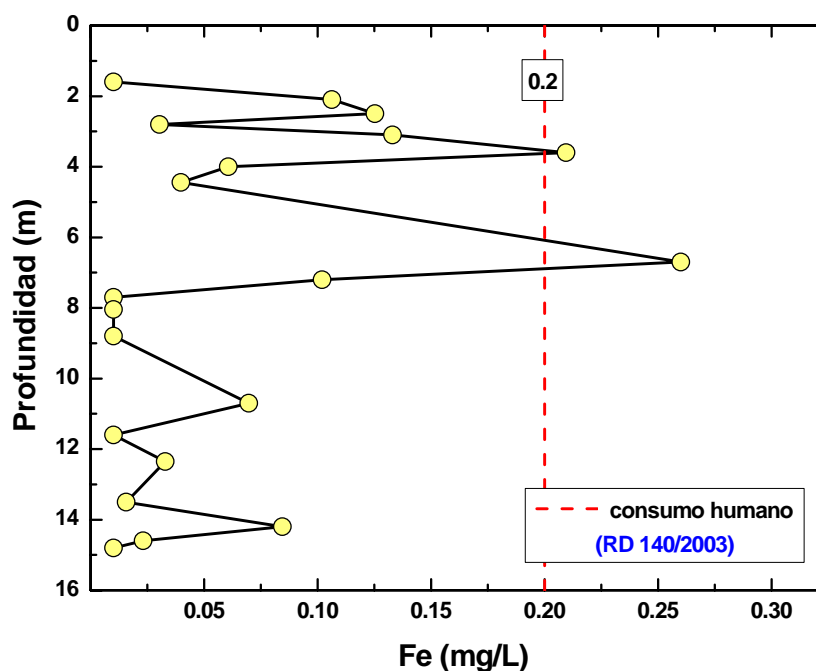


**FIGURA 5.35.** Comparación entre los resultados obtenidos en la determinación de U en la fase acuosa de los ensayos de lixiviación realizados en distintas muestras del sondeo de O Cerquido respecto del límites máximo admisible (LMA) y recomendado por la Environmental Protection Agency norteamericana (EPA, 1999) y la Organización Mundial de la Salud (OMS, 1993), respectivamente para aguas de consumo humano

### **Hierro:**

En la figura 5.36 se muestra la comparación entre los resultados obtenidos en la determinación de  $Fe_{total}$  en la fase acuosa de los ensayos de lixiviación realizados en distintas muestras del sondeo de O Cerquido respecto del límite máximo admisible (LMA) para aguas de consumo humano. Se puede observar que en la zona más superficial del sondeo, las concentraciones de hierro determinadas están por encima del límite máximo admisible para aguas de consumo humano, de acuerdo con el RD 140/2003. En la figura 5.4, donde se representa la cantidad de granalla encontrada en las diferentes secciones del sondeo se puede ver como el % de la misma es mucho mayor en las zonas más superficiales, coincidiendo con los valores más elevados de hierro en el sondeo (figura 5.36). La granalla metálica no es el único componente de los serrines susceptible de liberar hierro hacia el agua. Debe recordarse que entre los minerales que, típicamente, componen una roca granítica existen distintas fases más o menos ricas en hierro Fe (micas, piroxenos, anfíboles, óxidos, etc.) y cada una de ella, es capaz, además, de aportar otros metales. (Ver capítulo 6).

Es importante notar que el límite impuesto para la concentración de aguas de consumo humano es por motivos estéticos.



**FIGURA 5.36.** Comparación entre los resultados obtenidos en la determinación de  $Fe_{total}$  en la fase acuosa de los ensayos de lixiviación realizados en distintas muestras del sondeo de O Cerquido respecto del límite máximo admisible (LMA) para aguas de consumo humano, de acuerdo con el RD 140/200

Las figuras 5.37, 5.38 y 5.39 muestran la comparación entre los resultados obtenidos en la determinación de sulfato, cloruro y sodio en la fase acuosa de los ensayos de lixiviación realizados en distintas muestras del sondeo de O Cerquido respecto del límite máximo admisible (LMA) para aguas de consumo humano. Los resultados obtenidos muestran que los valores analizados en los tres casos se encuentran por debajo del límite marcado por la ley.

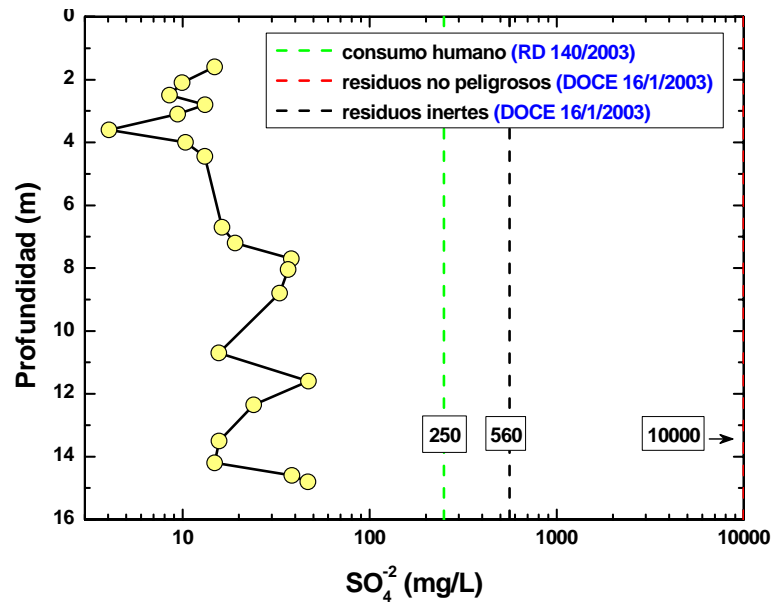


FIGURA 5.37. Comparación entre los resultados obtenidos en la determinación de  $SO_4$  en la fase acuosa de los ensayos de lixiviación realizados en distintas muestras del sondeo de O Cerquido respecto del límite máximo admisible (LMA) para aguas de consumo humano (RD 140/2003), para lixiviados procedentes de residuos no peligrosos y de residuos inertes (DOCE 16/1/2003)

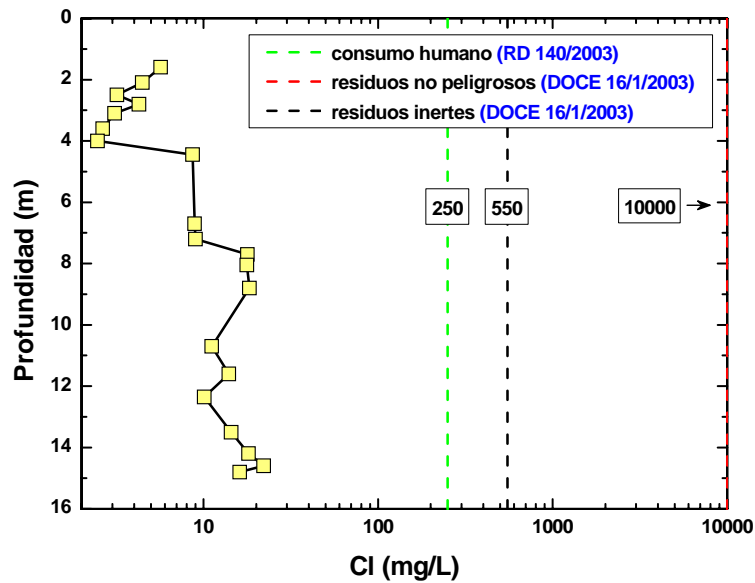
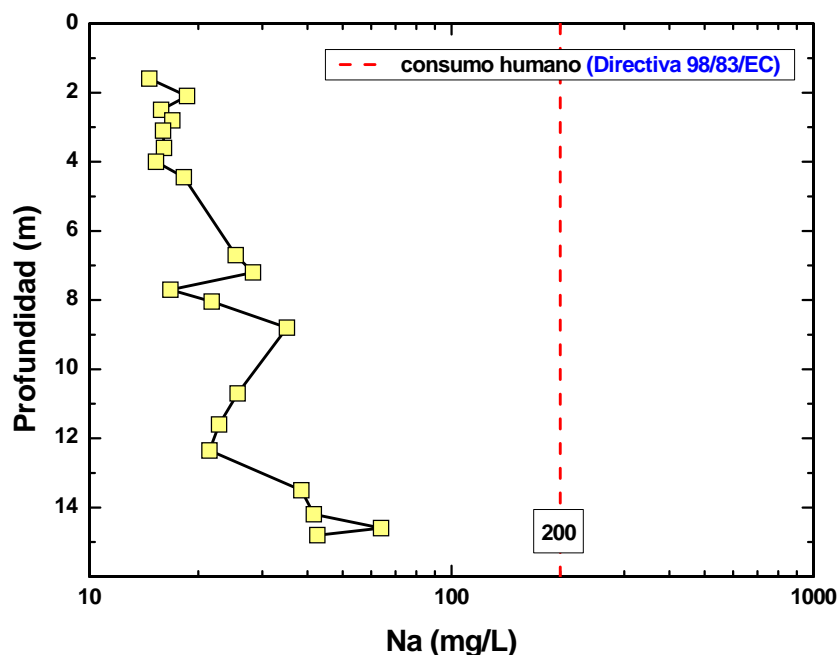


FIGURA 5.38. Comparación entre los resultados obtenidos en la determinación de  $Cl$  en la fase acuosa de los ensayos de lixiviación realizados en distintas muestras del sondeo de O Cerquido respecto del límite máximo admisible (LMA) para aguas de consumo humano (RD 140/2003), para lixiviados procedentes de residuos no peligrosos y de residuos inertes (DOCE 16/1/2003)



**FIGURA 5.39.** Comparación entre los resultados obtenidos en la determinación de Na en la fase acuosa de los ensayos de lixiviación realizados en distintas muestras del sondeo de O Cerquido respecto del límite máximo admisible (LMA) para aguas de consumo humano, de acuerdo con la Directiva 98/83/EC

### *Molibdeno:*

La Figura 5.40 muestra la comparación entre los resultados obtenidos en la determinación de Molibdeno en la fase acuosa de los ensayos de lixiviación realizados en distintas muestras del sondeo de O Cerquido respecto del límite máximo recomendado por la Organización Mundial de la Salud (OMS, 1993) para aguas de consumo humano, para lixiviados procedentes de residuos no peligrosos y de residuos inertes (DOCE 16/1/2003).

Las reglamentaciones de la Unión Europea no establecen una concentración máxima admisible. No obstante, la Organización Mundial de la Salud sugiere limitar su concentración a valores inferiores a 70  $\mu\text{g/L}$ , valor que queda por encima de las determinaciones realizadas.

El origen del molibdeno en los serrines puede ser atribuido a los elementos metálicos del proceso de corte del granito (Ver capítulo 6).

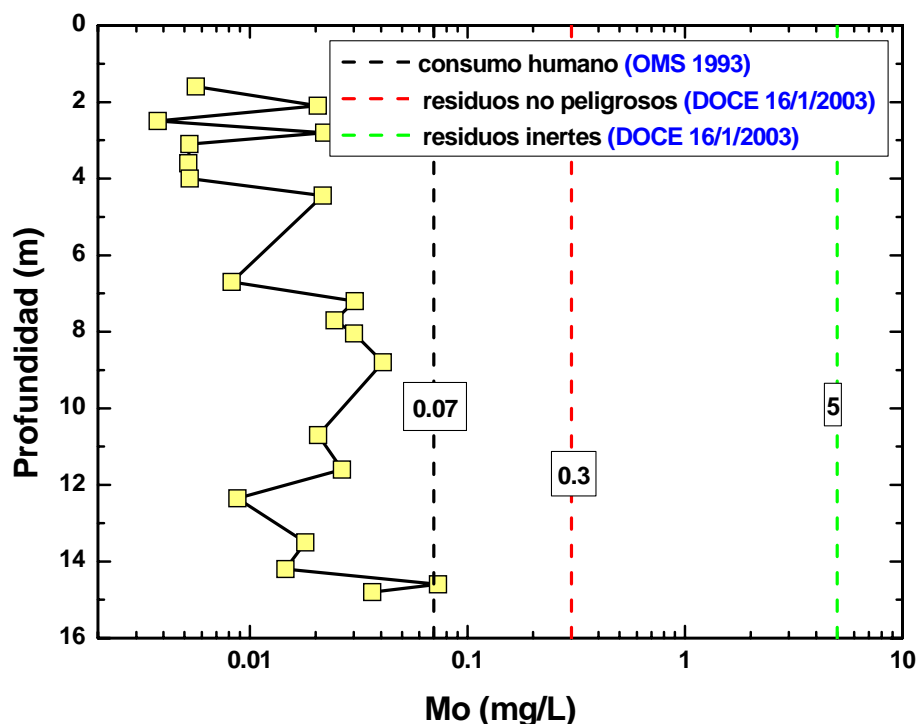


FIGURA 5.40. Comparación entre los resultados obtenidos en la determinación de Mo en la fase acuosa de los ensayos de lixiviación realizados en distintas muestras del sondeo de O Cerquido respecto del límite máximo recomendado por la Organización Mundial de la Salud (OMS, 1993) para aguas de consumo humano, para lixiviados procedentes de residuos no peligrosos y de residuos inertes (DOCE 16/1/2003)

### Níquel:

La Figura 5.41 muestra la comparación entre los resultados obtenidos en la determinación de Ni en la fase acuosa de los ensayos de lixiviación realizados en distintas muestras del sondeo de O Cerquido, respecto del límite máximo admisible (LMA) para aguas de consumo humano. Se observa que las concentraciones de níquel analizadas en los lixiviados acuosos de los serrines de granito quedan siempre por debajo del límite de detección ( $< 0.02 \mu\text{g/L}$ . Ver capítulo 6)

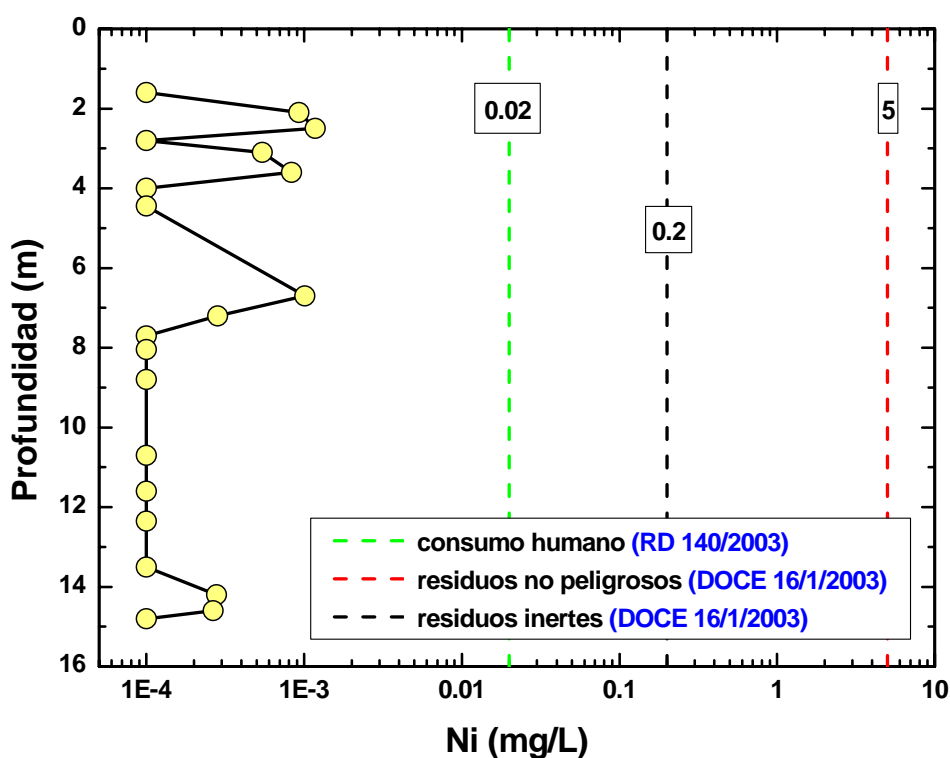
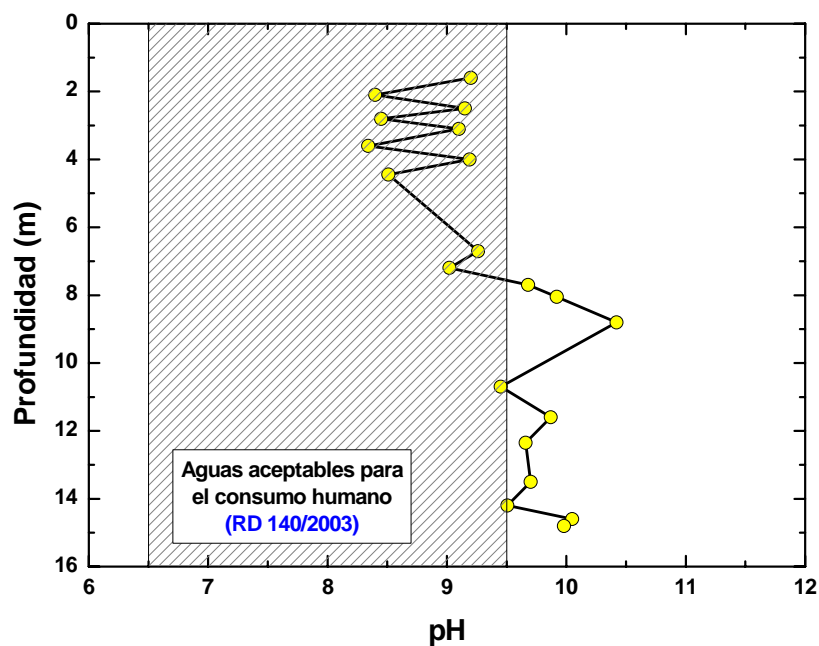


FIGURA 5.41. Comparación entre los resultados obtenidos en la determinación de Ni en la fase acuosa de los ensayos de lixiviación realizados en distintas muestras del sondeo de O Cerquido respecto del límite máximo admisible (LMA) para aguas de consumo humano (RD 140/2003), para lixiviados procedentes de residuos no peligrosos y de residuos inertes (DOCE 16/1/2003)

### *pH:*

La figura 5.42 muestra la comparación entre los resultados obtenidos en la determinación del pH en la fase acuosa de los ensayos de lixiviación realizados en distintas muestras del sondeo de O Cerquido respecto del rango de pHs admisibles en aguas de consumo humano, de acuerdo con el RD 140/2003. Se puede observar que en la mayor parte del sondeo los valores de pH se encuentran entre los límites dispuestos. Para profundidades mayores de 8 metros se encuentra alguna muestra que está fuera del rango permitido por la Ley.



**FIGURA 5.42** Comparación entre los resultados obtenidos en la determinación del pH en la fase acuosa de los ensayos de lixiviación realizados en distintas muestras del sondeo de O Cerquido respecto del rango de pHs admisibles en aguas de consumo humano, de acuerdo con el RD 140/2003

Se puede observar que, como norma general, los resultados correspondientes a la práctica totalidad de las especies se encuentran dentro de los límites marcados por la Ley. De todos modos, como se ha mencionado al comienzo del epígrafe, los valores límite representados son para consumo humano, y en este trabajo solo se pretende estudiar la calidad de las aguas, entendiendo que dichas aguas no van a ser, en ningún momento, destinadas al consumo humano.



*CAPÍTULO 6*

*COMPORTAMIENTO GEOQUÍMICO DE*  
*LOS SERRINES DE GRANITO*

El comportamiento geoquímico de los serrines de granito está gobernado por su mineralogía, las características de sus aguas intersticiales y su reactividad. Este último factor depende de las condiciones físico-químicas de exposición y otras características inherentes a la cinética de los procesos geoquímicos implicados.

La mineralogía de los serrines de granito fue descrita en el capítulo 4. Así, se puede recordar que, entre los minerales que lo componen, se encuentran los propios de la roca granítica aserrada así como otros incorporados durante el proceso de corte (virutas de acero, granalla, calcita) o como producto de su alteración (oxihidróxidos de Fe).

La composición química de las aguas intersticiales de los serrines de granito puede ser descrita a través de los distintos ensayos de lixiviación realizados (M1, M2, M3, sondeo), así como por la composición química de las aguas de recirculación de los telares y de las características químicas de las aguas naturales con la que estos materiales interactúan.

Los procesos físico-químicos de interés guardan relación con las operaciones del propio proceso de corte (incorporación de granalla y cal, aserrado y liberación de solutos a partir de inclusiones fluidas) así como con la meteorización de los minerales que componen los serrines (p. Ej. la transformación de acero en  $\text{GR1}(\text{CO}_3)$ , disolución/precipitación de carbonatos, etc.). A continuación se describen los procesos más relevantes.

## 6.1 DESCRIPCIÓN DE PROCESOS BÁSICOS

### 6.1.1 Sistema Ca-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

El difractograma de una muestra de hidrato de cal empleada en el proceso de elaboración de la lechada de resuspensión de los telares tipo M1 (Figura 4.5, capítulo 4) muestra que la mineralogía asociada a la misma está constituida por calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) y cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ).

La disolución de portlandita en agua es lo suficientemente rápida como para poder considerar que se trata de un proceso de equilibrio químico (Johnston y Grove, 1931; Basset, 1934; Kolthoff y Stenger, 1934; Yeatts y Marshall, 1969; Duchesne y Reardon, 1995).

Bajo condiciones alcalinas ( $\text{pH} > 8$ , las que cabe esperar en una solución equilibrada con portlandita), la velocidad de hidratación de  $\text{CO}_2$  para formar  $\text{HCO}_3^-$

es mayor que la velocidad de difusión del propio CO<sub>2</sub> en el agua (Stumm y Morgan, 1996). Ello implica que una solución alcalina pobre en carbonatos, tiende a carbonatarse espontáneamente cuando se la expone a condiciones ambientales ( $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}$  bar).

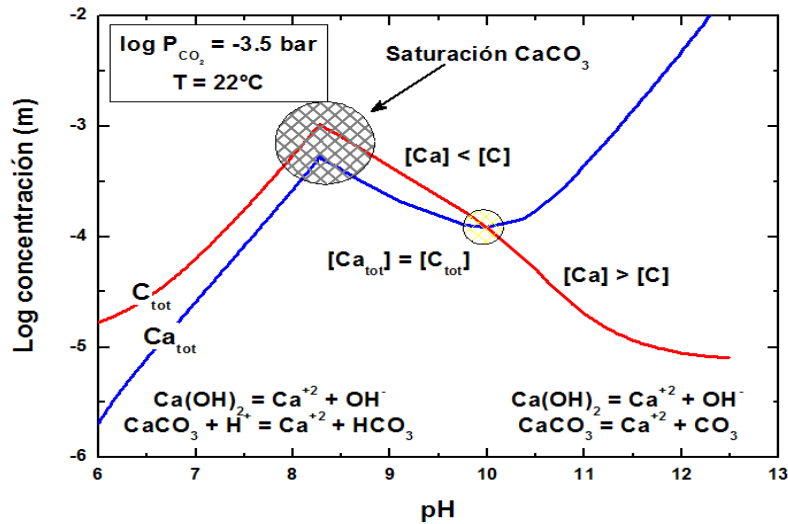
Cuando se realiza la mezcla del agua con la portlandita, se forma una solución que, si estuviera aislada de la atmósfera, difícilmente alcanzaría la saturación, a menos que la cantidad de Ca(OH)<sub>2</sub> añadida fuera extremadamente alta. Sin embargo, la atmósfera impone una cierta presión parcial de CO<sub>2</sub> ( $10^{-3.5}$  bares) lo cual, a su vez, determina la disolución de una cierta cantidad de carbonato en el agua. De ese modo, en una solución equilibrada con la atmósfera, la disolución progresiva de portlandita en agua propicia la precipitación casi instantánea de calcita una vez que alcanza su límite de saturación (Fig. 5.1). El equilibrio simultáneo entre portlandita y calcita para la temperatura de referencia (22 °C), exige que la presión parcial de CO<sub>2</sub> sea extremadamente baja ( $10^{-13}$  bar; Fig. 5.2) así como que el pH sea muy alcalino (~12.4; Fig. 6.3).

El equilibrio portlandita/calcita depende de la temperatura (Figs. 6.2 y 6.3). Tomando como referencia la temperatura de 22 °C, un aumento de 18 °C (hasta alcanzar los 40 °C) provoca un aumento en la  $P_{\text{CO}_2}$  de aproximadamente una unidad log (de  $10^{-13}$  a  $10^{-12}$  bar) mientras que el efecto sobre el pH o la concentración de Ca<sub>tot</sub> es muy pequeño (una disminución en ~0.5 unidades de pH y  $\sim 3 \times 10^{-3}$  m de Ca; Fig. 6.5).

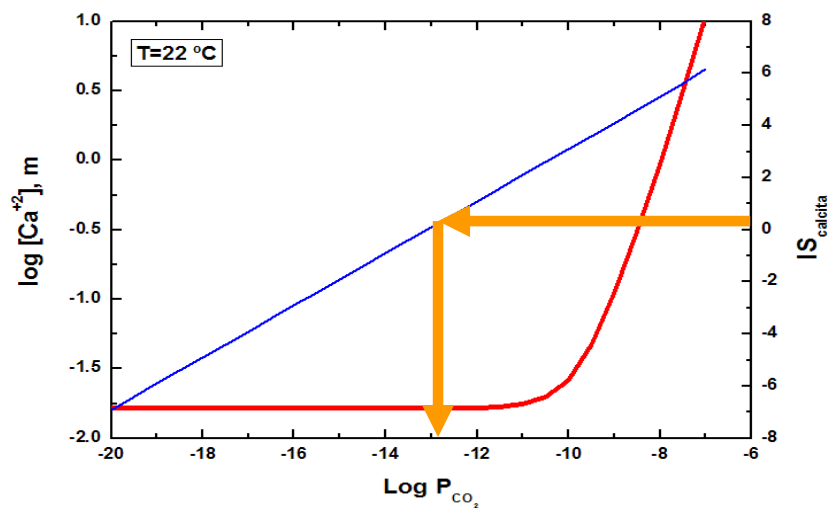
El rango de variación de la temperatura en los sistemas que se consideran de interés (proceso productivo y uso eventual de serrines con distintas aplicaciones) queda limitado a lo expuesto en el párrafo anterior por lo que no introduce una incertidumbre importante.

El equilibrio calcita/portlandita requiere presiones parciales de CO<sub>2</sub> muy bajas. En la figura 6.5 se observa que el agua de recirculación de los telares (al igual que el lixiviado del hidrato de cal) cumple con esa condición. Sin embargo, los lixiviados acuosos de los serrines de granito no se corresponden con el equilibrio portlandita/calcita pese a que la  $P_{\text{CO}_2}$  es significativamente baja. Es destacable que los puntos analíticos se disponen de acuerdo con la curva teórica de disolución de portlandita descrita anteriormente. Ello sugiere que, por efecto de la lixiviación o entre lo que media desde su separación en los filtros-prensa y su muestreo en los acopios, los serrines han experimentado una

carbonatación parcial que, de forma general, ha sido gobernada por el equilibrio químico.



**FIGURA 6.1.** Variación de las concentraciones totales de Ca (curva azul) y C (curva roja) al ir disolviendo portlandita de forma progresiva en una solución acuosa equilibrada con la atmósfera. El círculo tramado en gris corresponde a las condiciones en las que se produce la saturación en calcita y la concomitante disminución de C y Ca, el círculo tramado en amarillo indica las condiciones en las que se produce una inversión en la predominancia de C frente al Ca. las reacciones indicadas en el gráfico son las dominantes en función de la especiación asociada a cada rango de pH



**Figura 6.2.** Variación del índice de saturación de la calcita (curva azul) a  $22^\circ C$ , en función de la concentración de Ca (curva roja) y la presión parcial de  $CO_2$ . El equilibrio portlandita/calcita se alcanza para una  $P_{CO_2}$  de  $\sim 10^{-13}$  bar.

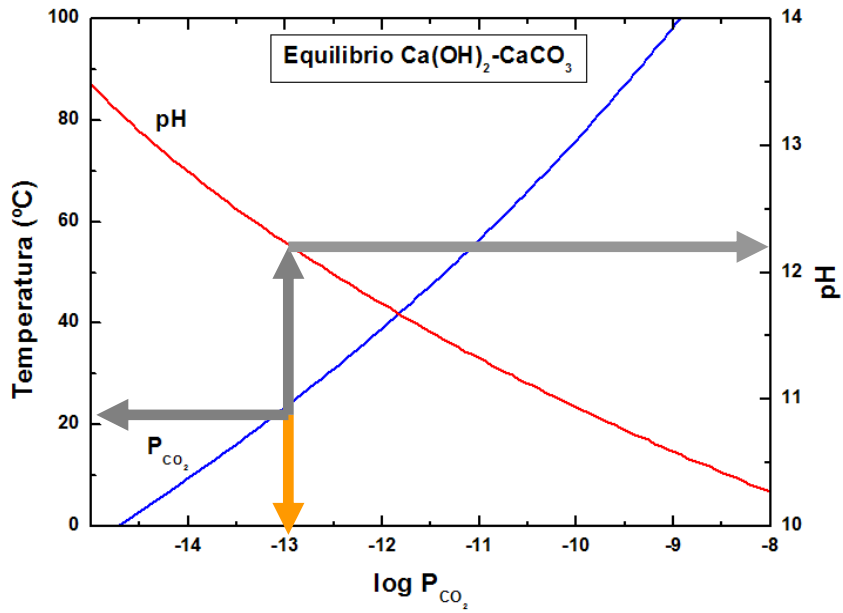


FIGURA 6.3. Variación del pH (curva roja) de equilibrio calcita/portlandita en función de la temperatura y de la presión parcial de CO<sub>2</sub> (curva azul). Observar que, para este equilibrio, menores temperaturas implican menores presiones parciales de CO<sub>2</sub> y valores de pH más alcalinos.

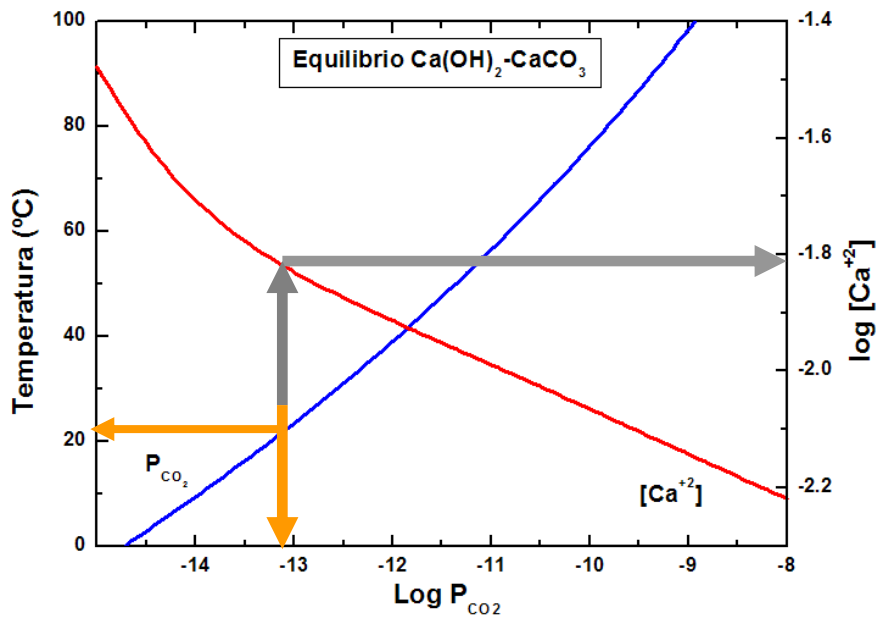
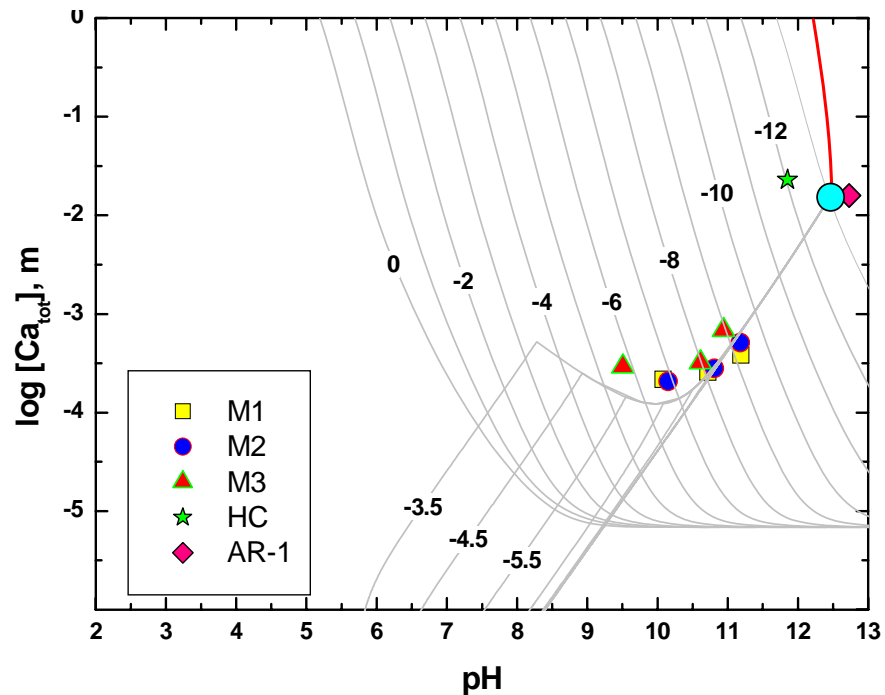


FIGURA 6.4. Variación de la concentración total de Ca (curva roja) en el equilibrio calcita/portlandita en función de la temperatura y de la presión parcial de CO<sub>2</sub> (curva azul).

La figura 6.5 muestra los resultados analíticos obtenidos en los ensayos de lixiviación realizados sobre serrines de telar, el hidrato de cal y el agua de recirculación de los telares tipo M1. Las curvas grises que acompañan los datos analíticos indican la solubilidad de calcita bajo distintas presiones parciales de CO<sub>2</sub> así como la evolución química de una solución en la que se va disolviendo de forma progresiva Ca(OH)<sub>2</sub>.



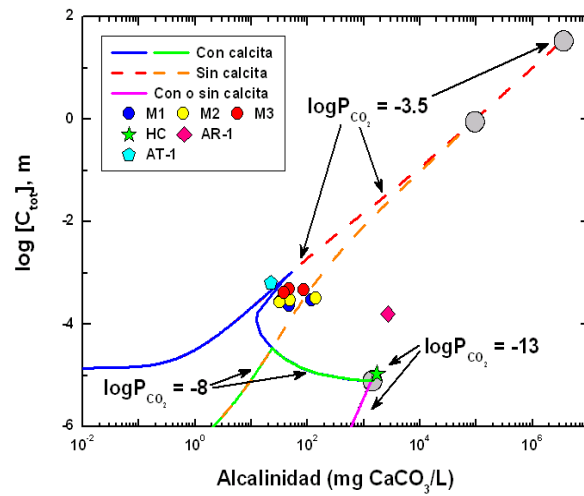
**FIGURA 6.5** Concentración total de Ca respecto del pH obtenidos en los ensayos de lixiviación (M1, M2, M3 y HC) y en el agua de recirculación (AR-1). Las curvas de trazo gris indican la solubilidad de calcita y de la asociación portlandita+calcita para distintas  $P_{CO_2}$ .

Las figuras 6.6 y 6.7 muestran otro interesante aspecto de los procesos que, en relación con el sistema Ca-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, tienen lugar en los serrines de granito.

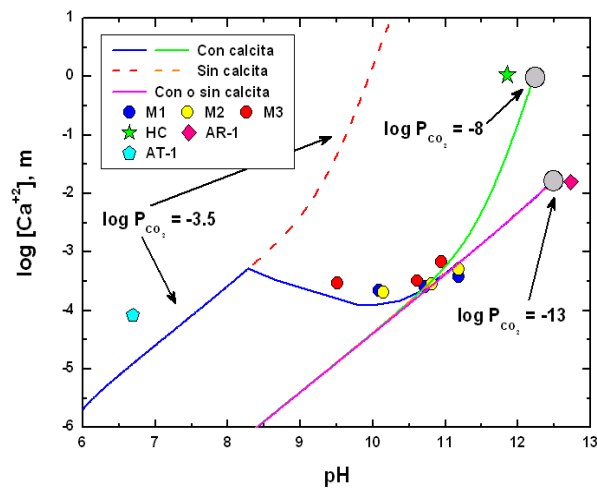
La alcalinidad de una solución puede ser definida como la capacidad que ésta tiene para soportar los cambios de pH. A diferencia del pH, que es un parámetro de intensidad química, la alcalinidad es un parámetro de capacidad. La alcalinidad, de forma matemática, se define de acuerdo con la siguiente fórmula

$$\text{Alk} = \sum_i v_i \cdot c_i$$

en la que  $c_i$  representa la concentración de la especie  $i$  y  $v$  el factor de alcalinidad indicado en la Tabla 6.1.



**FIGURA 6.6.** Variación de la alcalinidad de una solución acuosa al ir disolviendo en ella portlandita bajo condiciones de  $P_{CO_2}$  constante ( $10^{-3.5}$ ,  $10^{-8}$  y  $10^{-13}$  bar). Los puntos grises representan las condiciones de equilibrio de la solución con portlandita y portlandita+calcita. Las curvas punteadas muestran la trayectoria de la concentración total de C y de la alcalinidad al inhibir la precipitación de calcita mientras que en las curvas continuas no se inhibe. Los puntos de color M1, M2 y M3 corresponden a lixiviados de serrines de telar. HC es el lixiviado realizado sobre hidrato de cal. Se puede observar que la composición de éste último es compatible con el equilibrio calcita+portlandita+agua.



**FIGURA 6.7.** Variación progresiva de la alcalinidad de una solución acuosa al ir disolviendo en ella progresivamente portlandita bajo condiciones de  $P_{CO_2}$  constante ( $10^{-3.5}$ ,  $10^{-8}$  y  $10^{-13}$  bar). Los puntos grises representan las condiciones de equilibrio de la solución con portlandita y portlandita+calcita. Las curvas punteadas muestran la trayectoria de la concentración total de Ca y del pH al inhibir la precipitación de calcita mientras que en las curvas continuas no se inhibe. Los puntos de color M1, M2 y M3 corresponden a lixiviados de serrines de telar. HC representa al lixiviado realizado sobre hidrato de cal y AR-1 al agua de recirculación de los telares tipo M1. Se observa que la composición de éste último es compatible con el equilibrio calcita+portlandita+agua

Grupo	Especie	Factor, v
Agua	H <sup>+</sup>	-1.0
	OH <sup>-</sup>	+1.0
Carbonatos	HCO <sub>3</sub>	+1.0
	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	+2.0
	Bicarbonatos metálicos	+1.0
	Carbonatos metálicos	+2.0
Silicatos	H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+1.0
	H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	+2.0
Boratos	B(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+1.0
Fosfatos	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-1.0
	HPO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	+1.0
	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	+2.0
Sulfuros	HS <sup>-</sup>	+1.0
	S <sup>-2</sup>	+2.0
Hidróxidos de Al	Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+4.0
	Al(OH) <sub>3</sub>	+3.0
	Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	+2.0
	Al(OH) <sup>+2</sup>	+1.0
Otros	NH <sub>3</sub>	+1.0

**TABLA 6.1.** Principales especies contribuyentes a la alcalinidad en distintos tipos de aguas naturales y correspondientes factores de alcalinidad

La alcalinidad se expresa de forma convencional en mg CaCO<sub>3</sub>/L. Para la mayor parte de las aguas naturales, este parámetro es igual a la suma ponderada de la concentración de las especies carbonatadas. Sin embargo, las aguas de los serrines están dominadas por la elevada concentración de oxidrilos derivados del aporte de cal durante el proceso, lo cual condiciona un comportamiento geoquímico un tanto atípico.

De ese modo, la evolución teórica de la alcalinidad de una solución acuosa en la que se va disolviendo progresivamente portlandita se ilustra en la figura 6.6. La variación acoplada entre pH y concentración total de Ca se presenta en la figura 6.7. En relación al contenido total de C se puede observar que, a medida que se disuelve la portlandita, la concentración total de C aumenta discretamente mientras que la alcalinidad sube de forma mucho más acusada. En el momento de alcanzar la saturación en calcita, su inmediata precipitación conduce a la disminución en la concentración de carbono, al igual que la alcalinidad. Sin embargo, una vez que ha precipitado una cierta cantidad de calcita, la tendencia en cuanto a la evolución de la alcalinidad se invierte y nuevamente aumenta, cosa que no sucede con el C.



La explicación de este comportamiento está en la naturaleza de los fenómenos químicos así como en la concentración relativa de las especies implicadas en los mismos. Así, al ser la concentración de C muy baja, a medida que va siendo secuestrado de la solución precipitado con la calcita, éste no puede ser repuesto. Sin embargo, la alcalinidad aumenta puesto que los OH<sup>-</sup> de la portlandita disuelta contribuyen a la reserva alcalina de la solución. La principal fuente de alcalinidad de los lixiviados es la concentración de oxidrilos del hidrato de cal y del agua de recirculación. Es interesante observar que el par alcalinidad/concentración total de C del lixiviado de hidrato de cal se sitúa en valores compatibles con el equilibrio teórico portlandita/calcita.

Una de las inquietudes planteadas inicialmente en relación con los serrines de granito radica en que, dado que los ensayos de lixiviación resultan en valores de pH muy elevados, dichas aguas pueden afectar de manera negativa a la calidad de las aguas naturales. En el caso concreto de un vertedero de serrines, el lavado de los mismos pudiera dar lugar a un frente de alcalinidad que se propagaría a través de las aguas subterráneas.

A fin de dilucidar este punto, se ha realizado un sencillo ejercicio de modelización empleando para ello el software EQ3/6 (Wolery, 1979). Para ello se ha idealizado el comportamiento del sistema considerando como medio receptor de la alcalinidad de los serrines las aguas subterráneas y como medio de transferencia de la misma el agua de recirculación de los telares. Para ello, previamente se analizarán las aguas que se emplean para alimentar el circuito de telares y que son extraídas de un pozo local, a una cierta profundidad (muestra AT-1). Por ello, este análisis ha sido tomado como representativo de la calidad de las aguas subterráneas locales y, por tanto, ejemplificante de un medio receptor realista.

Por otro lado, la elección de las aguas de recirculación (muestra AR-1) como representativa de la transferida al medio natural obedece a que presenta unos parámetros químicos que, aun estando en la línea de los lixiviados realizados que serían análogos al proceso de interacción agua de lluvia/serrines ostenta una composición química más extrema (p. Ej. mayor alcalinidad) y es susceptible, por tanto, de provocar un mayor impacto en el medio.

La tabla 6.2 recoge la composición química analizada para el agua de recirculación (AR-1) y el agua de abasecimiento (AT-1).

La figura 6.8 muestra los resultados obtenidos en dos de los ejercicios de modelización más representativos. En un primer caso, se ha considerado la

progresiva mezcla de agua de acuerdo con un esquema conceptual en el que el medio receptor posee una alcalinidad regulada (o tamponada) por la concentración de diversas especies carbonatadas (curvas continuas). Se puede observar que, en esa situación, la incorporación de una moderada cantidad de agua de recirculación (algo más de 1 mL) provoca un acusado efecto sobre el pH. El inicio del cambio acusado en el pH coincide con la superación de la capacidad reguladora de esta agua natural respecto de ese parámetro. En ese mismo momento se produce el inicio de una cierta precipitación de calcita. Este comportamiento puede ser interpretado a partir de la pequeña alcalinidad carbonatada que presentan las aguas subterráneas empleadas.

En el segundo caso, se ha considerado la posibilidad de que el potencial de tamponamiento del pH de las aguas naturales se mantenga a través de la prescripción de un parámetro químico que participa en el equilibrio carbonatado: la  $P_{CO_2}$ . De ese modo, empleando como valor constante de  $P_{CO_2}$  el obtenido en las aguas subterráneas ( $10^{-2.27}$ ), se han calculado las curvas discontinuas de la figura 6.8. Se puede observar que, en este caso, aun incorporando grandes cantidades de agua de recirculación, el agua natural mantiene una importante capacidad reguladora, manteniéndose el pH dentro de unos límites de calidad aceptables por las diferentes normativas.

El primer esquema conceptual puede ser considerado aplicable en una situación estática en la que se consideran volúmenes no renovables de agua natural (sistema cerrado) mientras que el segundo se asimilaría al de aguas en movimiento en constante renovación más o menos equilibradas con el substrato mineral que atraviesa en su recorrido. De ese modo, la afección sobre el pH quedaría repartido en un mayor volumen de agua y, por tanto, objeto de una mayor dilución. Por ello, es razonable pensar que el segundo esquema de comportamiento se aproxima más a la realidad y que el efecto de las aguas que percolen a través de los serrines sobre el pH de las aguas naturales subterráneas no será importante.

	AT-1 (mg/l)	AR-1 (mg/l)
Eh (V)	0.82	0.47
H <sup>+</sup>	6.69	12.73
Na	14.3	210.0
SiO <sub>2(aq)</sub>	2.37	0.17
K	1.45	188.05
Ca	3.30	633.0
Mg	4.40	4.5e-3
Mn	0.03	1.5e-4
Al	0.001	1.42e-2
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	39.10	9.65
Cl	12.80	354.00
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	9.10	0.80
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.30	5.40
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-	1.00

Tabla 6.2. composición química analizada para el agua de recirculación (AR-1) y aguas subterráneas locales (AT-1).

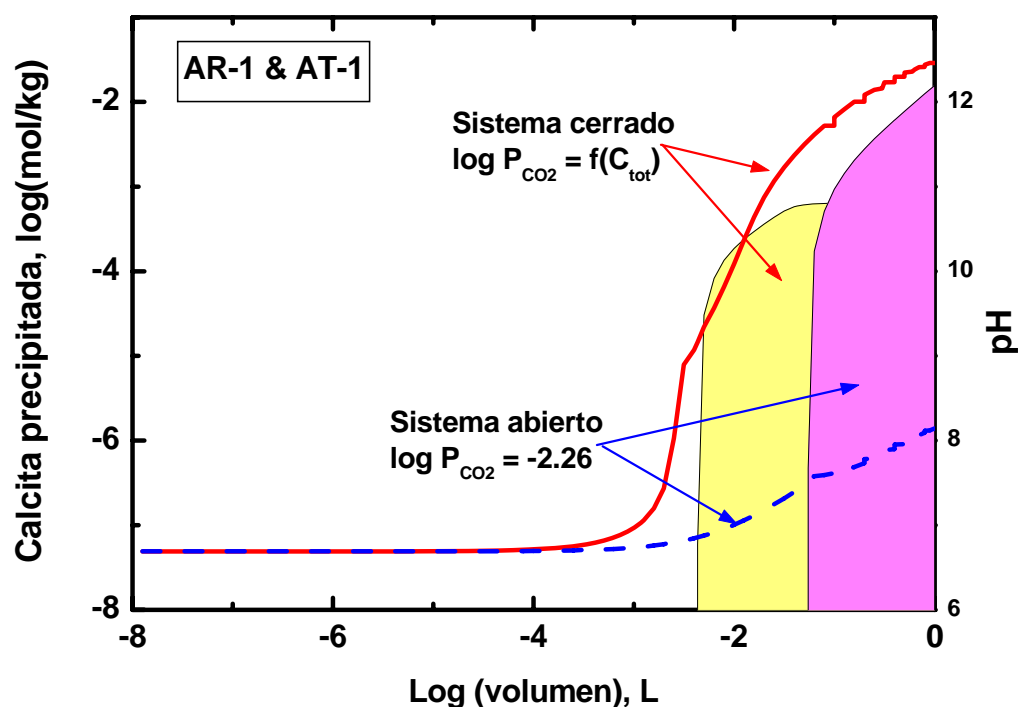


FIGURA 6.8. Modelización de la mezcla entre un agua subterránea análoga a las identificadas en O Porriño y el agua de recirculación de los telares de las muestras tipo M1. Las curvas continuas representan condiciones de no tamponamiento de la  $P_{CO_2}$  mientras que para el cálculo de las discontinuas se ha supuesto una  $P_{CO_2}$  fija de  $10^{-2.27}$ , análoga a la derivada a partir de la composición química de las aguas subterráneas. El eje de abscisas representa el volumen (en L) de agua de recirculación mezclado con las aguas subterráneas. Los ejes de ordenadas corresponden al pH (curvas) y la cantidad de calcita precipitada (en mol de calcita por cada kg de H<sub>2</sub>O)

## 6.2. OTROS ELEMENTOS Y CONTAMINANTES

A continuación se describen los distintos elementos analizados en el estudio, definiendo los factores que controlan su solubilidad en las aguas así como sus posibles implicaciones en relación con la contaminación del medio acuático.

Uno de los aspectos de interés a la hora de establecer la adecuación del uso de los serrines de granito con distintos fines constructivos o, simplemente, para su acumulación en vertederos es el caracterizar la eventual liberación de elementos contaminantes hacia el medio receptor.

Se ha sugerido desde distintos ámbitos el potencial contaminante de los serrines de granito a partir de los metales liberados por los elementos metálicos del proceso de corte: granalla y flejes. Asimismo, el proceso de corte, conduce a la generación de un material de granulometría muy fina –los serrines– el cual, debido a esta circunstancia presenta una reactividad mayor que el material rocoso original a partir del cual se ha formado. Desde este punto de vista tiene interés, por tanto, el considerar el potencial contaminante del granito triturado.

### 6.2.1 Hierro

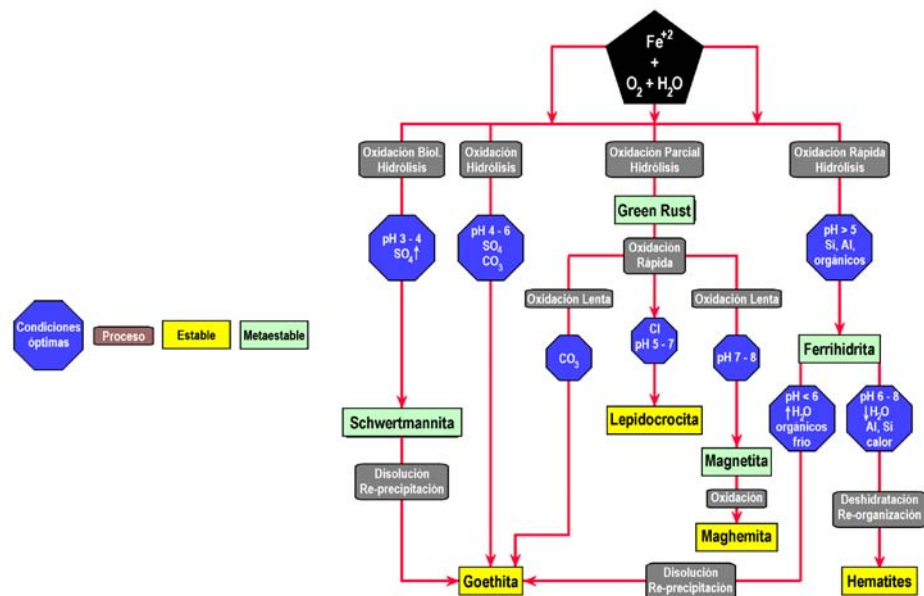
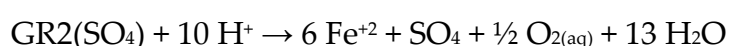
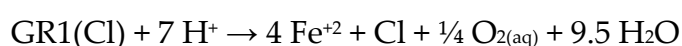
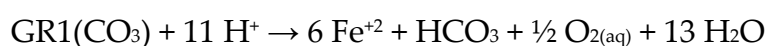


FIGURA 6.9. Secuencia de formación de distintos oxihidróxidos de Fe como resultado de distintas condiciones de exposición. (Fuente: modificada de Bigham et al. (2002) Iron Oxides; SSSA Book Series #7, p. 323-366)

El acero que compone la granalla y las virutas de fleje no es estable en condiciones ambientales. Es bien conocido que el acero tiende a experimentar un proceso de oxidación más o menos rápido en función de su composición y de las condiciones de exposición. En la caracterización mineralógica quedó reflejado que este material tiende a oxidarse parcialmente dando lugar a fases minerales tales como la denominada *green rust*. La figura 6.9 ilustra las condiciones típicas de formación para estos minerales y otros oxihidróxidos de Fe.

En la figura 6.10 se ilustra el campo de estabilidad de algunos de estos minerales en un diagrama de Pourbaix. Los parámetros termodinámicos empleados en el cálculo del mismo se resumen en la Tabla 6.3 y las reacciones asociadas a las constantes de equilibrio de las fases minerales de green rust son las siguientes:



Mineral	$\Delta_f G_{298}^\circ$ (cal/mol)	$\text{Log}K_{25}^\circ$	Referencia
GR1(CO <sub>3</sub> )	-966250	29.4858	Génin et al. (1998)
GR1(Cl)	-622900	24.5640	Génin et al. (1998)
GR2(SO <sub>4</sub> )	-1014500	21.7137	Génin et al. (1998)

**TABLA 6.3.** Parámetros termodinámicos empleados en el cálculo del diagrama de la figura 6.10

La fórmula tipo para las distintas fases de green rust son las siguientes: GR1(CO<sub>3</sub>):

[Fe<sub>4</sub><sup>+2</sup>Fe<sub>2</sub><sup>+3</sup>(OH)<sub>12</sub>][CO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O]; GR1(Cl): [Fe<sub>3</sub><sup>+2</sup>Fe<sub>3</sub><sup>+3</sup>(OH)<sub>8</sub>][Cl·2H<sub>2</sub>O]; GR2(SO<sub>4</sub>):

[Fe<sub>4</sub><sup>+2</sup>Fe<sub>2</sub><sup>+3</sup>(OH)<sub>12</sub>][SO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O]. Los parámetros termodinámicos de las especies acuosas

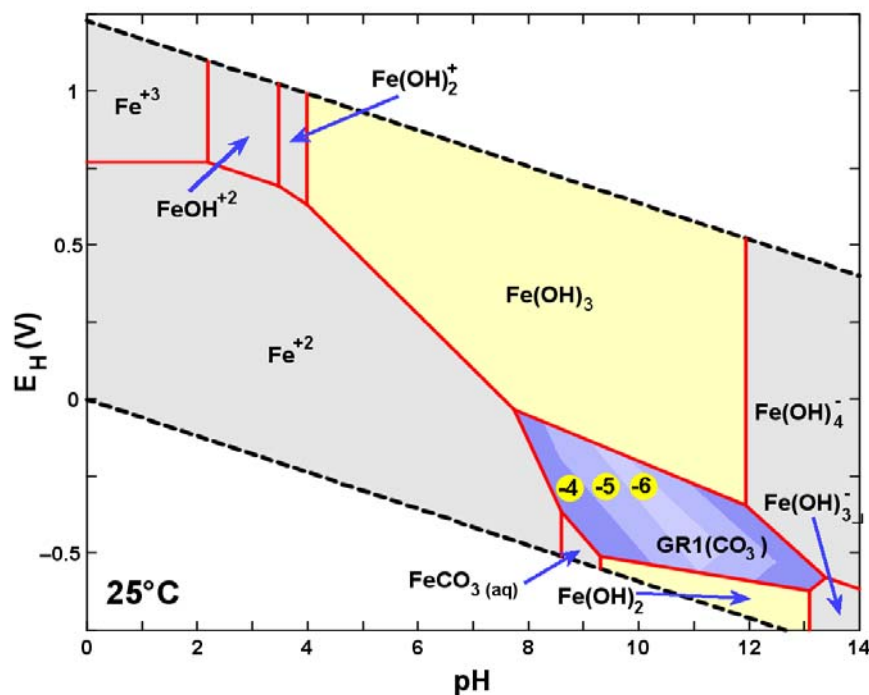
implicadas en cada una de las tres reacciones se obtuvieron de la base de datos

termo.com.v8.r6+.dat que acompaña al paquete de programas The Geochemist's Workbench ® R.5.04

Para la construcción del diagrama se han teniendo en cuenta las concentraciones analíticas de Cl, SO<sub>4</sub><sup>=</sup> y HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, de acuerdo con lo obtenido en los ensayos de lixiviación. Se observa que, para las condiciones pH-redox esperadas en los serrines, la formación de GR1(CO<sub>3</sub>) es coherente con el diagrama.

La presencia de green rust en los serrines de granito es relevante desde varios puntos de vista y, en particular, para la regulación de la contaminación por metales. Así, Hansen et al. (1994) y Hansen et al. (1996) han evidenciado la reducción abiótica de nitritos y nitratos por parte de fases tipo green rust;

O'Loughlin y Burris (2004) su papel en la reducción de múltiples haloetanos y Williams y Scherer (2001) su papel en la reducción del hexacromato ( $\text{Cr}^{+6}$ ) a ión crómico ( $\text{Cr}^{+3}$ ). De igual forma, otros oxihidróxidos de Fe presentes en los serrines como producto de la oxidación de las partículas de acero también poseen un importante potencial para la retención de metales. Tal es el caso de la goethita (Schwertmann et al. 1989; Cornell y Schwertmann, 2000). Por tanto, esta asociación mineral favorece la atenuación de la eventual contaminación por metales producida en los serrines así como ejerce un papel de mejora de la calidad de aguas cuando estas incorporen contaminantes susceptibles de reducción electroquímica.



**FIGURA 6.10.** Diagrama de Pourbaix (potencial-pH) relativo a la estabilidad de diversos oxihidróxidos de Fe. Para su cálculo se han fijado como concentración de  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{Cl}^-$  un valor de  $10^{-3}$  m. Para el  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $10^{-4}$  m. La concentración de Fe en los cálculos se estableció en  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$ , y  $10^{-6}$  m. La figura ha sido calculada empleando el programa ACT2 del paquete de software The Geochemist's Workbench® R. 5.0 (Bethke, 2004)

La granalla metálica no es el único componente de los serrines susceptible de liberar hierro hacia el agua. Debe recordarse que entre los minerales que, típicamente, componen una roca granítica existen distintas fases más o menos ricas en hierro Fe (micas, piroxenos, anfíboles, óxidos, etc.) y cada una de ellas, es capaz, además de aportar otros metales.

### 6.2.2 Cromo

El cromo es un metal sobre el que existe una acusada percepción de riesgo ambiental y sobre el que la legislación sobre aguas para distintos usos establece una limitaciones más estrictas. No obstante, también es apropiado recordar que la mayor parte de las regulaciones (tanto nacionales como internacionales) consideran la existencia de una cierta concentración de Cromo total, sin tener en cuenta que este elemento químico, en función de las condiciones redox, puede presentarse con distintos estados de valencia con un rango entre 0 y 6 (Palmer y Wittbrodt, 1991). Bajo condiciones reductoras, el Cr (III) es el estado de oxidación más estable. En ese sentido, la bien estudiada toxicología del cromo indica que son las formas oxidadas (hexavalentes,  $\text{Cr}^{+6}$ ) las que entrañan riesgo (teratógeno, genotóxico-mutágeno, carcinógeno; Paul, Khan y Puls, 2002) mientras que cuando este elemento se encuentra en su forma reducida ( $\text{Cr}^{+3}$ ), es un nutriente esencial de los procesos metabólicos. De ese modo, el Cr(III) tiene relativamente baja toxicidad y es inmóvil bajo condiciones moderadamente alcalinas o ligeramente ácidas.

El Cr (III) existe en un amplio rango de Eh y pH. Palmer y Wittbrodt (1994) han determinado que el Cr (III) predomina como especie iónica ( $\text{Cr}^{+3}$ ) para valores de pH menores que 3. Un aumento de pH a valores de 3.5 conlleva una hidrólisis, de modo que las formas más estables en estas condiciones son:  $\text{CrOH}^{2+}$ ,  $\text{Cr(OH)}_2^+$ ,  $\text{Cr(OH)}_3$  y  $\text{Cr(OH)}_4^-$ . Bajo condiciones poco ácidas a alcalinas el cromo trivalente puede precipitar como una fase sólida de hidróxido de cromo.

La figura 6.11 muestra un diagrama de Pourbaix en el que se ha representado el campo de estabilidad de la fase a la que comúnmente se le atribuye el control de la solubilidad del cromo en condiciones ambientales (Palmer y Puls, 1994).

En la misma figura se puede observar que, para distintas concentraciones de  $\text{Cr}_{\text{total}}$ , el campo de estabilidad del  $\text{Cr(OH)}_3$  se superpone parcialmente con el de la fase GR1( $\text{CO}_3$ ) anteriormente descrita. Por otro lado, en la figura 6.12, sobre la que se ha proyectado también el límite legal establecido para el Cr en aguas de consumo humano, se presentan los resultados analíticos de los distintos lixiviados realizados junto con las curvas de solubilidad de las fases  $\text{Cr(OH)}_3$  y  $\text{Cr(OH)}_{3,\text{am}}$ , para dos distintos valores de  $E_{\text{H}}$ .

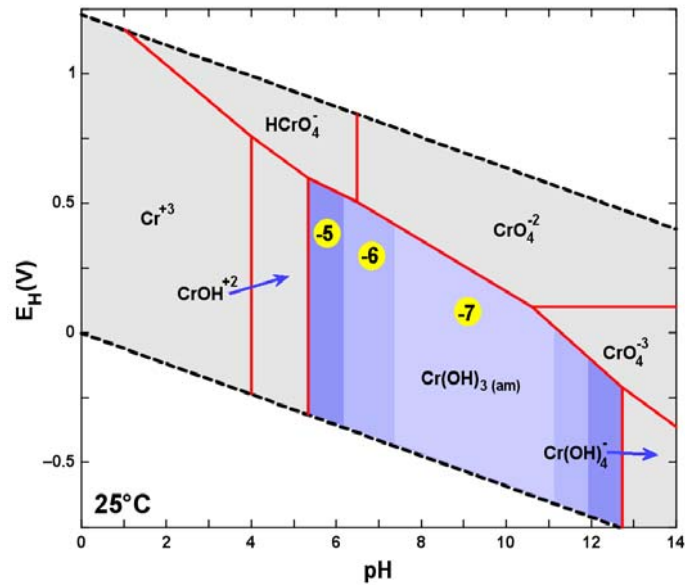


FIGURA 6.11. Diagrama de Pourbaix (potencial-pH) relativo a la estabilidad de fases de Cr. Para su cálculo se han fijado como concentración de  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{Cl}^-$  un valor de  $10^{-3}$  m. Para el  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $10^{-4}$  m. La concentración de Cr se estableció en  $10^{-5}$ ,  $10^{-6}$ , y  $10^{-7}$  m. Observar la concordancia en cuanto a los campos de estabilidad del hidróxido de Cr(III) amorfo y de la fase  $\text{GR1}(\text{CO}_3)$ . La figura ha sido calculada empleando el programa ACT2 del paquete de software The Geochemist's Workbench® R. 5.0 (Bethke, 2004)

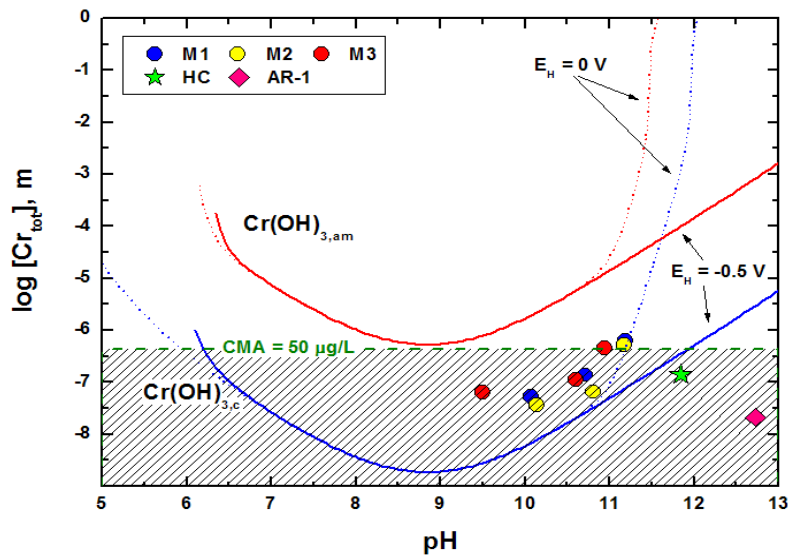


FIGURA 6.12. Solubilidad de las fases  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  cristalina (c) y amorfa (am), en función del pH y del redox. Los puntos de color identifican las concentraciones y pHs correspondientes a los ensayos de lixiviación sobre muestras de serrín (M1, M2 y M3), así como sobre el hidrato de cal (HC) y el agua de recirculación de los telares tipo M1 (AR-1). CMA identifica la concentración máxima admisible para aguas de consumo humano (R.D. 140/2003)



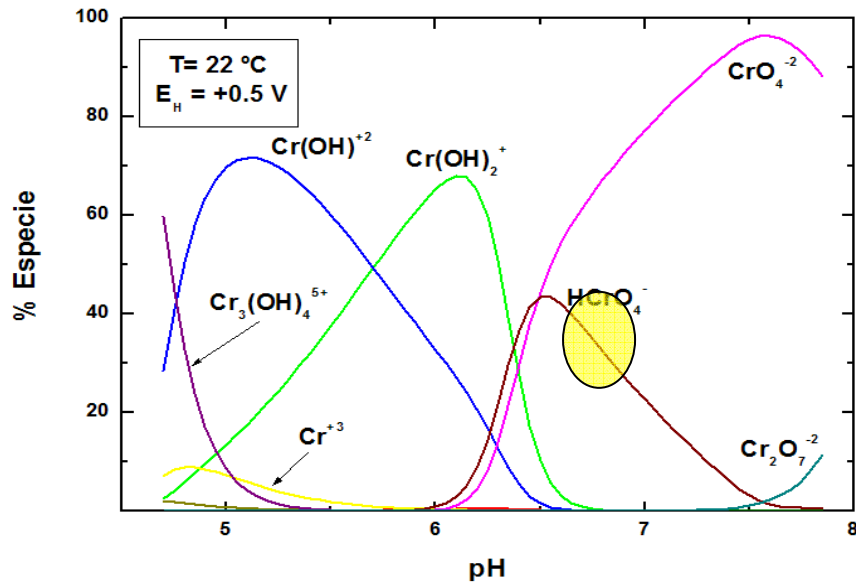


FIGURA 6.13 Diagrama de especiación del Cr a 22 °C y condiciones oxidantes ( $E_H = 0.5 \text{ V}$ ). Observar que la transición entre especies oxidadas de Cr(VI) y las reducidas de Cr(III) (círculo amarillo) se produce a  $\text{pH} \sim 6.5$ .

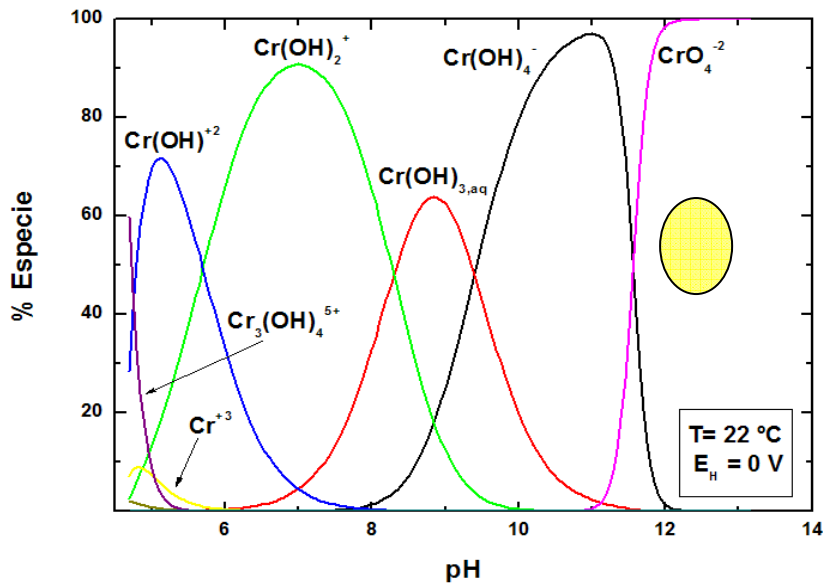


FIGURA 6.14. Diagrama de especiación del Cr a 22 °C y condiciones redox intermedias ( $E_H = 0.0 \text{ V}$ ). Observar que, es este caso, la transición entre especies oxidadas y reducidas de Cr (círculo amarillo) se produce a  $\text{pH} \sim 11.5$

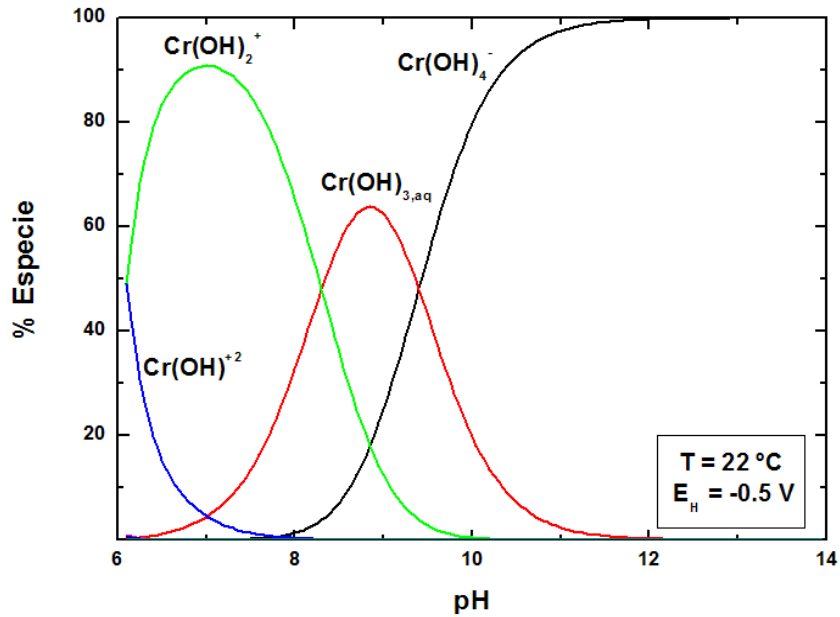


FIGURA 6.15. Diagrama de especiación del Cr a 22 °C y condiciones redox reductoras ( $E_H = -0.5$  V). Observar que para estas condiciones tan solo se observa la presencia de especies de Cr reducido en todo el rango de pHs

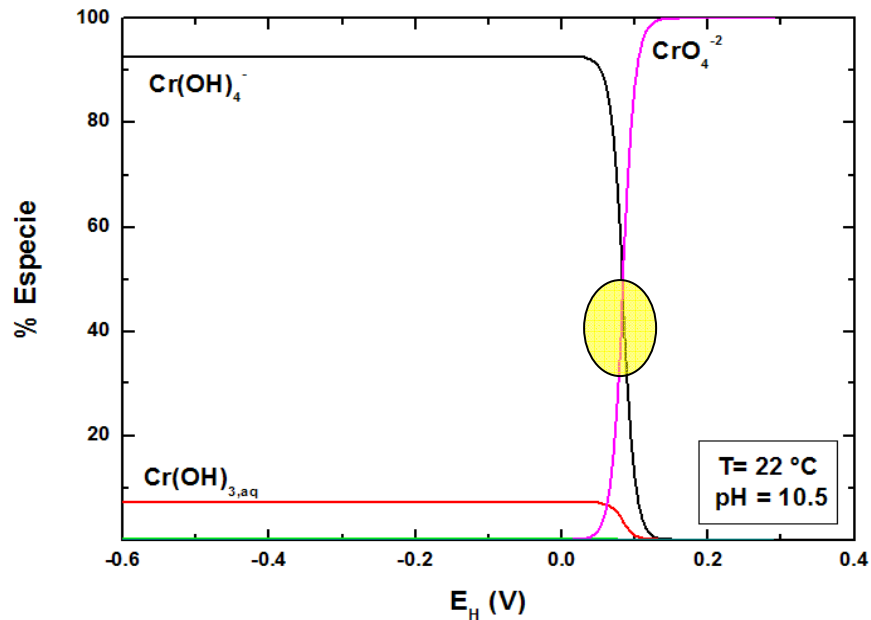


FIGURA 6.16. Diagrama de especiación del Cr a 22 °C y pH constante (10.5). La transición entre especies oxidadas y reducidas de Cr se identifica con un círculo amarillo.

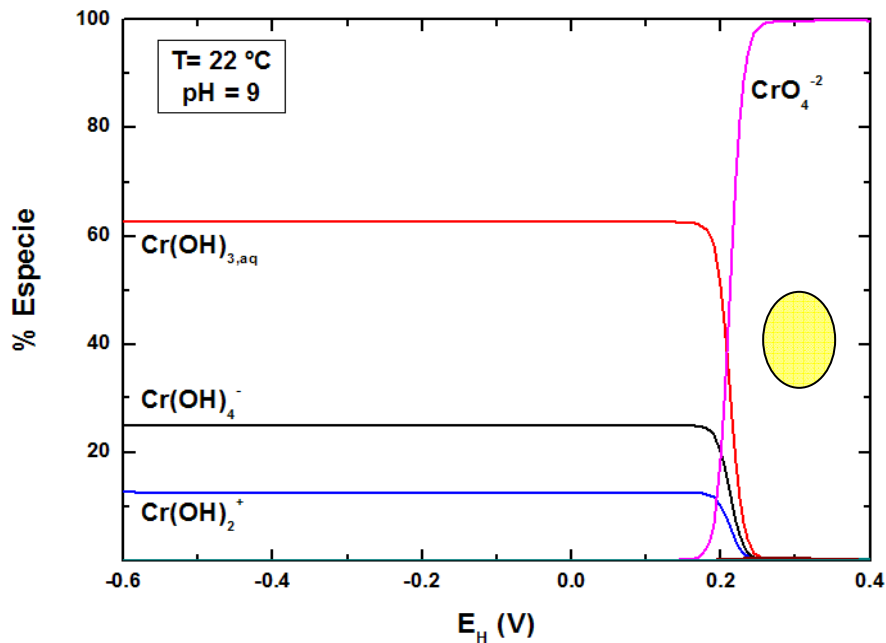


FIGURA 6.17. Diagrama de especiación del Cr a 22 °C y pH constante (9). La transición entre especies oxidadas y reducidas de Cr se identifica con un círculo amarillo.

Como se puede apreciar, todos los lixiviados analizados presentan concentraciones por debajo del valor máximo admisible aunque, en algún caso, rozando el límite. Por tanto, es pertinente la determinación de la especiación de este elemento a fin de dilucidar si su presencia en las aguas será en la forma tóxica hexavalente o bien en la reducida, no tóxica y trivalente. En ese sentido, las figuras 6.12, 6.13, 6.14, 6.15, 6.16 y 6.17 muestran los resultados de los distintos cálculos realizados.

Las figuras 6.13, 6.14 y 6.15 muestran la especiación del Cromo en función del pH, para distintos valores relativos de potencial redox (oxidante, intermedio y reductor). En cada una de ellas se ha indicado el valor de pH en el cual se produce la transición de dominio de especies oxidadas a reducidas.

Es interesante observar que, tan solo para condiciones muy oxidantes se produce un predominio de especies de  $\text{Cr}^{+6}$  bajo valores de pH intermedios. Cuando las condiciones de  $E_H$  son moderadamente reducidas, se produce una rápida migración de la transición  $\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}^{+6}$  hacia valores de pH muy alcalinos. Esto mismo puede ser observado en la serie de figuras 6.16 y 6.17, en las que se ha permutado el pH por el potencial redox en el eje de abscisas.

De acuerdo con las condiciones de pH medidas en los serrines así como las de potencial redox impuesta por la existencia de partículas de acero parcialmente oxidada a hidróxidos de Fe (Figura 6.10), cabe esperar que la práctica totalidad del cromo presente en los lixiviados y en las aguas intersticiales de los serrines de granito sea  $\text{Cr}^{+3}$ , es decir, no tóxico.

Asimismo, las bajas concentraciones de cromo medidas son coherentes con lo que cabe esperar de acuerdo con el límite de solubilidad impuesto por las fases tipo  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  o oxihidróxidos de Fe (p. Ej. goethita) con los que esta especie puede coprecipitar (Schwertmann et al., 1989). De ese modo, la adsorción de  $\text{Cr}^{+3}$  aumenta al aumentar el pH mientras que en el caso de las de  $\text{Cr}^{+6}$  sucede lo contrario. No obstante, la cinética de reducción de las especies de  $\text{Cr}^{+6}$  es extremadamente rápida de forma que Eary y Rai (1988) han demostrado que, en presencia de  $\text{Fe}^{+2}$ , la reducción de las especies de  $\text{Cr}^{+6}$  a  $\text{Cr}^{+3}$  tiene lugar en menos de 5 minutos, incluso en presencia de cantidades mesurables de  $\text{O}_{2(\text{aq})}$ . Tan solo por encima de pH 10 (o en presencia de fosfatos) la oxidación del  $\text{Fe}^{+2}$  por el oxígeno es más rápida que la reducción de las especies de  $\text{Cr}^{+6}$ . Por último, cuando el pH de la solución es superior a 4, las especies de  $\text{Cr}^{+3}$  coprecipitan con las de  $\text{Fe}^{+3}$  dando lugar a una solución sólida de composición general  $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$ .

Desde otro punto de vista, también es necesario tener en cuenta los mecanismos de oxidación de las especies de  $\text{Cr}^{+3}$  susceptibles de dar las formas tóxicas de  $\text{Cr}^{+6}$ . En relación con esto, en la literatura especializada tan solo se identifican dos procesos de importancia: a) la oxidación por parte de  $\text{O}_{2(\text{aq})}$  o b) mediante dióxidos de Mn ( $\text{MnO}_2$ ). Las evidencias experimentales permiten descartar la primera opción, incluso a pHs muy elevados (Palmer y Puls, 1994). La práctica ausencia de minerales de Mn en los serrines permite descartar la segunda posibilidad.

Para finalizar, cabe esperar que, en las condiciones de un vertedero, se produzca una cierta estratificación redox de los serrines en función de la accesibilidad de oxígeno a los mismos. Así, las aguas de la parte más superficial, en contacto con la atmósfera, podrían potencialmente presentar una especiación como la indicada en el caso más oxidante (Fig. 6.13) mientras que los niveles más profundos se asemejarían más a las de las figuras 6.14 y 6.15. La oxidación de  $\text{Cr}^{+3}$  a  $\text{Cr}^{+6}$  vía  $\text{O}_2$  no es un mecanismo eficiente mientras que esa misma especie sí puede jugar un papel destacado en la oxidación de  $\text{Fe}^0$  a  $\text{Fe}^{+2}$  o de  $\text{Fe}^{+2}$  a  $\text{Fe}^{+3}$ .

El hecho de que el Cr(VI) pueda ser reducido e inmobilizado en la naturaleza como resultado de la interacción natural con otros reactantes no hace necesario el empleo de caras medidas reductoras.

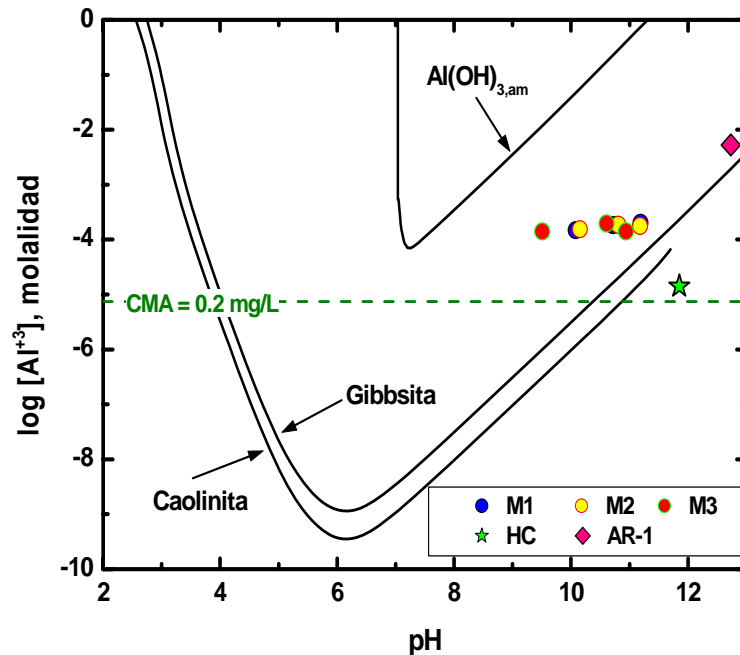
### 5.2.3 Aluminio

Las reglamentaciones en vigor de la Unión Europea determinan una concentración máxima admisible de Al en las aguas de consumo humano de 0.2 mg/L, el mismo valor que la Organización Mundial de la Salud propone como nivel guía. De acuerdo con esto, los serrines de granito dan lugar a aguas que exceden las concentraciones reglamentarias con lo que, dicha circunstancia, aparece como problema potencial.

En este sentido vale la pena recordar que, dada la tendencia a formar coloides que presenta este elemento, una parte significativa del aluminio analizado en las aguas se encuentra en esa forma y no como especies disueltas. En el análisis de aguas es convencional que, de forma previa a su análisis, éstas sean hechas pasar a través de un elemento filtrante de 0.45  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, este filtro no es adecuado para aguas con alto contenido en coloides siendo preferibles los filtros de 0.1  $\mu\text{m}$  (Langmuir, 1997). En el caso particular del aluminio, de acuerdo con las curvas de solubilidad de las distintas fases minerales, esta tendencia se ve reforzada en los extremos alcalino y ácido de pH. Por ello, la sobresaturación relativa observada puede obedecer a este efecto.

El control de la solubilidad de este elemento puede ser ejercido por distintos minerales de la arcilla cuya composición es más compleja que la indicada en el gráfico, así como por otras fases amorfas tal y como la alofana-imogolita, producto de la coagulación de coloides o por otros hidróxidos de Al (p. Ej. bayerita), en particular bajo pHs alcalinos (Hem, 1992).

El aluminio ha sido relacionado con enfermedades neuropatológicas, tales como el "*Mal de Alzheimer*" (Srinivasan et al., 1999). Por ello, tiene un cierto interés matizar las circunstancias en las que elevadas concentraciones de este elemento pueden representar un riesgo toxicológico. De ese modo, parece existir un consenso generalizado en cuanto a que es la especie aluminio libre ( $\text{Al}^{+3}$ ) la que alberga un mayor riesgo clínico. Dicha especie solo es relevante bajo condiciones de pH significativamente ácidas ( $\text{pH} < 5$ ), lo cual es una circunstancia no esperada en el material con que hemos trabajado ni en las aguas con las que éstos interaccionen.



**FIGURA 6.18.** Concentración total de A respecto del pH obtenidos en nuestros ensayos de lixiviación (M1, M2, M3 y HC) y en el agua de recirculación (AR-1). (2000) durante ensayos de neutralización ácida. Se indican también las curvas de solubilidad a 22 °C de tres fases de Al relevantes (gibbsita, caolinita y  $Al(OH)_3$  amorfo).

Vale la pena decir también que, en lo que respecta al Al, las reglamentaciones para aguas de consumo humano de la Unión Europea y otros países, la concentración máxima admisible tiene una fundamentación estética que se relaciona con el cambio de coloración que sufre el agua al nuclear en ella coloides de aluminio. Así, se trata más bien de un mecanismo regulador del aporte de  $Al_2(SO_4)_3$ , un compuesto frecuentemente empleado en el tratamiento y acondicionamiento de aguas como agente coagulante/floculante.

#### 6.2.4 Manganeso

El manganeso es el quinto elemento más abundante en la superficie de la Tierra y el segundo elemento de transición más abundante después del Fe. Aunque puede existir en cualquiera de siete estados redox diferentes, en la naturaleza es comúnmente encontrado con un estado de oxidación de II, III ó IV

En aguas naturales la forma soluble se presenta esencialmente como el catión libre  $Mn^{2+}$

El Mn(III) y el Mn(IV) forman una diversidad de óxidos y oxihidróxidos insolubles, generalmente referidos como Mn particulado, el más común de los cuales posee la fórmula  $MnO_x$ , donde  $1 < x < 2$ .

Dado que la energía de activación de la oxidación de Mn(II) es elevada, esta reacción procede muy despacio, por lo que el Mn(II) puede ser bastante estable en aguas naturales.

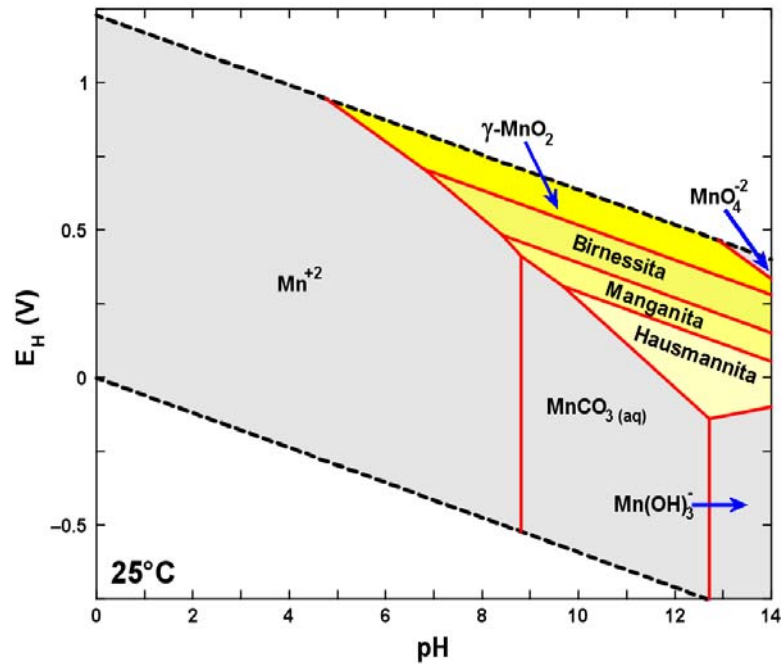
La oxidación del Mn(II) es, sin embargo, sensible al pH y, al aumentar éste, la velocidad de oxidación inorgánica tiene lugar más rápido.

La habilidad de los óxidos de Mn para adsorber cationes es elevada. Cuando la oxidación del Mn(II) ocurre, siempre existe la posibilidad de que otros metales (por ejemplo, Co, Cu, Ni, Cd) sean removidos por adsorción a las superficies frescas recién formadas. El Mn es un elemento necesario para muchos organismos que lo requieren en pequeñas cantidades.

En rocas graníticas no existen demasiados minerales ricos en manganeso aunque este elemento puede sustituir al Fe, Ca y Mg en la estructura de los silicatos. El manganeso constituye una impureza indeseable en aguas de consumo debido a su tendencia a depositar incrustaciones de óxidos de color negro (Hem, 1992).

La Unión Europea fija un límite de 0.05 mg/L como concentración máxima admisible para este elemento en aguas de consumo humano si bien este límite afecta al problema de las incrustaciones anteriormente mencionado puesto que el manganeso es un elemento esencial para la vida animal y vegetal.

La concentración de manganeso en las aguas de los lixiviados acuosos es muy baja (del orden de 0.1  $\mu\text{g/L}$ ). Dichos valores son congruentes con lo limitado de la presencia de este elemento químico en los serrines. Además, bajo las condiciones químicas imperantes en los mismos (pH alcalino y redox moderadamente reductor), la concentración de este elemento tiende a ser regulada por distintas fases sólidas (Fig. 6.19) así como por la coprecipitación del  $Mn^{+2}$  junto con los oxihidróxidos de  $Fe^{+2}$ .



**FIGURA 6.19.** Diagrama de Pourbaix (potencial-pH) relativo a la estabilidad de fases de Mn. Para su cálculo se han fijado como concentración de  $HCO_3^-$  y  $Cl^-$  un valor de  $10^{-3}$  m. Para el  $SO_4^{2-}$ ,  $10^{-4}$  m. La concentración de Mn se estableció en  $10^{-8}$  m. Las fórmulas estequiométricas de la birnessita, manganita y hausmannita son  $Mn_8O_{14} \cdot 5H_2O$ ,  $MnOOH$  y  $Mn_3O_4$ , respectivamente. La figura ha sido calculada empleando el programa ACT2 del paquete de software The Geochemist's Workbench® R. 5.0 (Bethke, 2004)

### 6.2.5 Vanadio

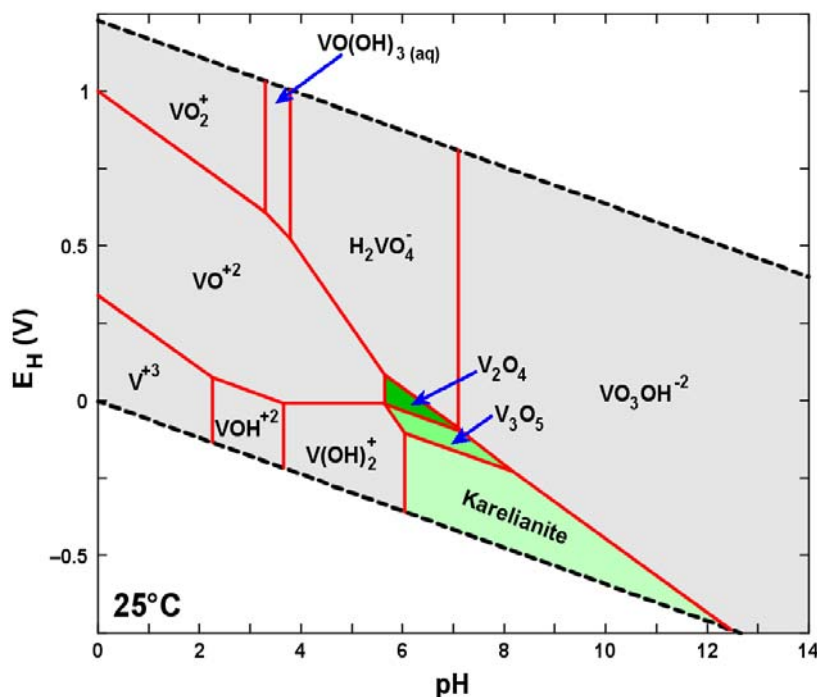
La hidrogeoquímica del vanadio es bastante compleja dado que este elemento, en condiciones naturales, puede encontrarse en múltiples estados de oxidación (+3, +4 y +5). Debido a su tendencia a formar aniones (Hem, 1992), este elemento puede presentar una importante solubilidad bajo condiciones oxidantes y alcalinas (ver Figura 6.20). Sin embargo, bajo condiciones moderadamente reductoras, su solubilidad es baja.

A diferencia del níquel, las concentraciones de vanadio medidas en los lixiviados acuosos rondan los 10  $\mu g/L$ . En la figura 6.20 se presente un diagrama de Pourbaix en el que se reflejan los distintos campos de estabilidad de fases susceptibles de regular la concentración de este elemento en aguas naturales. Se puede observar que en el rango de pH y redox esperado, no existe ninguna fase que efectivamente controle su solubilidad. De ese modo, su concentración dependerá de la cinética de disolución de las fases que puedan albergar concentraciones más o menos significativas (p. Ej. distintas micas). No obstante,



la composición de los serrines no es rica en vanadio con lo que no es de prever concentraciones significativamente mayores a las encontradas.

Las reglamentaciones referidas a aguas de consumo humano de la Unión Europea no regulan la concentración máxima admisible de este elemento y la Organización Mundial de la Salud tampoco realiza indicaciones al respecto.

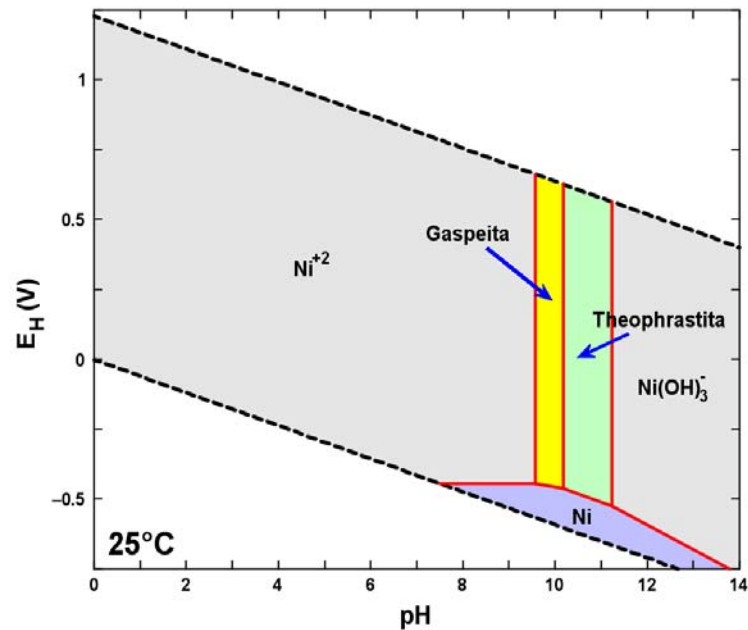


**FIGURA 6.20.** Diagrama de Pourbaix (potencial-pH) relativo a la estabilidad de fases de V. Para su cálculo se han fijado como concentración de  $HCO_3^-$  y  $Cl^-$  un valor de  $10^{-3}$  m. Para el  $SO_4$ ,  $10^{-4}$  m. La concentración de V se estableció en  $10^{-7}$  m. La fórmula estequiométrica de la kareljanita es  $V_2O_3$ . La fórmula  $V_2O_4$  corresponde a la de la especie mineral lenoblita deshidratada. La figura ha sido calculada empleando el programa ACT2 del paquete de software The Geochemist's Workbench® R. 5.0 (Bethke, 2004)

### 6.2.6 Níquel

Las concentraciones de níquel analizadas en los lixiviados acuosos de los serrines de granito han quedado siempre por debajo del límite de detección de la técnica empleada ( $< 0.1 \mu g/L$ ). A tenor de lo expuesto en el diagrama de la figura 6.21, ello es razonable en la medida que son diversas las fases susceptibles de regular su concentración hasta valores muy bajos en el rango de pH y redox esperable en los serrines de granito.

Hem (1992) indica que este elemento químico es susceptible de coprecipitar, asociado a otros metales, cuando se forman oxihidróxidos de hierro y manganeso. Por otro lado, Turekian (1969) indica que la concentración media de Niquel en las aguas fluviales es de unos 0.3  $\mu\text{g/L}$ . De acuerdo con esto, este elemento no representaría un riesgo para el medio ambiente.



**FIGURA 6.21.** Diagrama de Pourbaix (potencial-pH) relativo a la estabilidad de fases de Ni. Para su cálculo se han fijado como concentración de  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{Cl}^-$  un valor de  $10^{-3}$  m. Para el  $\text{SO}_4$ ,  $10^{-4}$  m. La concentración de Ni se estableció en  $10^{-7}$  m. La fórmula estequiométrica de la gaspeita es  $\text{NiCO}_3$  mientras que la de la theophrastita es  $\text{Ni(OH)}_2$ . La figura ha sido calculada empleando el programa ACT2 del paquete de software The Geochemist's Workbench ® R. 5.0 (Bethke, 2004)

### 6.2.7 Arsénico

El arsénico es uno de los elementos más tóxicos que se encuentran en la naturaleza, constituyendo así uno de los peligros ambientales más importantes para la salud humana. Pequeñas concentraciones de As pueden dar lugar a cuadros de toxicidad crónica y distintas enfermedades de gravedad. Por ello, es de interés determinar la susceptibilidad de los serrines de producir contaminación debida a este elemento. Smeadley y Kinniburgh (2002) han publicado una exhaustiva revisión sobre el estado del conocimiento relativo a las fuentes, comportamiento y distribución del arsénico en aguas naturales. Estos autores indican que el contenido natural de arsénico de las rocas ígneas es, en general, bajo (en torno a 1.5 mg/kg), correspondiendo a los minerales sulfurados que

suelen acompañar como accesorios a algunas de estas rocas los mayores contenidos.

El comportamiento geoquímico del arsénico en aguas naturales es muy diferente al de otros iones. El arsénico es móvil en un amplio rango de  $E_H$  y pH ya sea como oxianiones de arsenito ( $As^{+3}$ ) o como Arsenato ( $As^{+5}$ ).

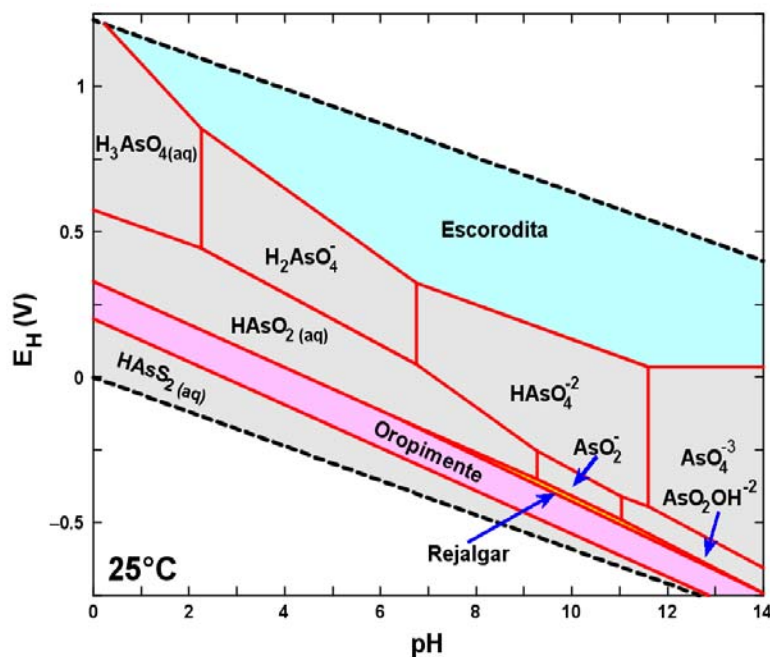


FIGURA 6.22. Diagrama de Pourbaix (potencial-pH) relativo a la estabilidad de fases de As. Para su cálculo se han fijado como concentración de  $HCO_3$  y  $Cl^-$  un valor de  $10^{-3}$  m. Para el  $SO_4$  y el  $Fe^{+2}$   $10^{-4}$  m. La concentración de As se estableció en  $10^{-8}$  m. Las fórmulas estequiométricas de la escorodita, oropimente y rejalgar son  $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $As_2O_3$  y  $AsS$ , respectivamente. La figura ha sido calculada empleando el programa ACT2 del paquete de software The Geochemist's Workbench® R. 5.0 (Bethke, 2004).

De acuerdo con lo expuesto en la figura 6.22, en las condiciones de pH y redox esperadas en los serrines de granito no se produce un control efectivo de la solubilidad de este elemento por parte de ninguna fase mineral. Sin embargo, diversos autores (ver referencias en Smeadley y Kinniburgh, 2002 y Manning et al., 2002) han indicado la efectividad de los oxihidróxidos de Fe y las fases amorfas de Al como buenos sumideros para las especies de  $As^{+3}$  y  $As^{+5}$ . De ese modo, la oxidación de la granalla y la generación de oxihidróxidos tipo green rust constituye una buena trampa de arsénico, regulando efectivamente su concentración.

En este estudio tan solo se han encontrado concentraciones mesurables de arsénico en las propias aguas de alimentación del circuito de telares ( $\sim 3 \mu\text{g/L}$ ) y en las de recirculación de los mismos ( $\sim 6 \mu\text{g/L}$ ). En ambos casos, las concentraciones están por debajo de lo establecido en las regulaciones de la Unión Europea para aguas de consumo humano ( $10 \mu\text{g/L}$ ), por lo que este elemento no parece constituir un problema ambiental en relación con los serrines.

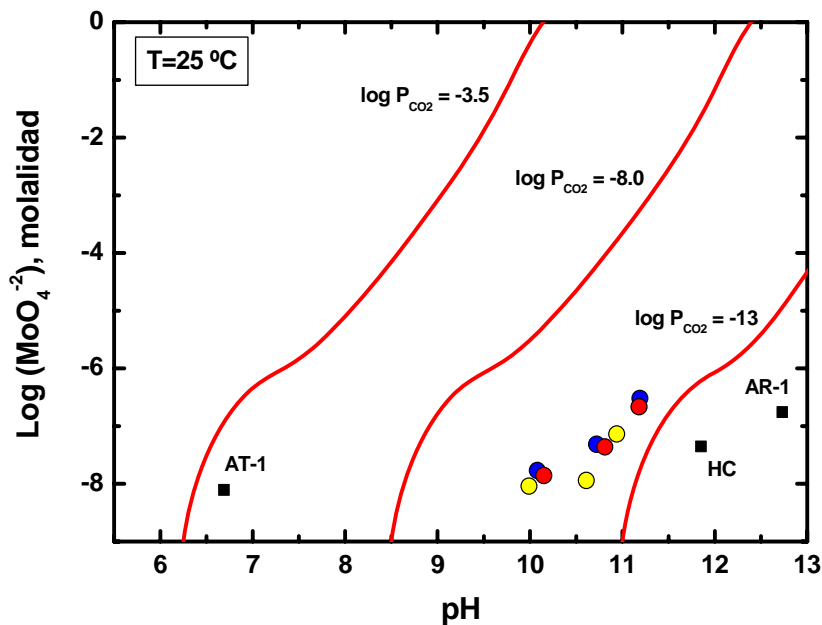
### 6.2.8 Molibdeno

El molibdeno es un elemento relativamente raro en la naturaleza. En el agua suele presentarse en la forma de anión molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) y muchos elementos metálicos presentan molibdatos de baja solubilidad. De ese modo, el principal control de la concentración del molibdeno en aguas naturales es la precipitación de distintas fases minerales. Hem (1992) indica que la solubilidad del  $\text{FeMoO}_4$  regula su concentración a valores inferiores de  $100 \mu\text{g/L}$  en aguas ricas en Fe y a  $\text{pH} < 5$  mientras que el  $\text{CaMoO}_4$  (es decir, el mineral powellita) tiene un producto de solubilidad de  $10^{-8.7}$ , lo cual indicaría que en aguas ricas en Ca su concentración debiera ser baja.

En los lixiviados acuosos realizados, la máxima concentración de molibdeno encontrada es de unos  $50 \mu\text{g/L}$  (figura 6.23), a la cual le correspondería una concentración de Ca de unos  $15 \text{mg/L}$ . De acuerdo con el producto de solubilidad de la powellita, esa concentración de Ca es compatible con una concentración de molibdato de unos  $22 \mu\text{g/L}$ , lo cual es razonablemente coherente con los resultados obtenidos.

El molibdeno es un elemento esencial para los animales y las plantas aunque su papel en el metabolismo humano no está bien establecido. Las reglamentaciones de la Unión Europea no establecen una concentración máxima admisible. No obstante, la Organización Mundial de la Salud sugiere limitar su concentración a valores inferiores a  $70 \mu\text{g/L}$ , valor que queda por encima de las determinaciones realizadas.

El origen del molibdeno en los serrines puede ser atribuido a los elementos metálicos del proceso de corte del granito.



**Figura 6.23.** Variación de la concentración de  $\text{MoO}_4^{2-}$  en función del pH para diferentes valores de  $P_{\text{CO}_2}$ . Las líneas rojas representan el equilibrio powellita-calita en función del pH para distintos valores de  $P_{\text{CO}_2}$ .

### 6.2.9 Uranio

Los estándares europeos relativos a la calidad de aguas para consumo humano, en lo que hace referencia al uranio, no hace mención explícita de concentración máxima admisible alguna. Sin embargo, la Organización Mundial de la Salud sugiere un valor máximo de  $1.4\text{ mg/L}$  mientras que la U.S. EPA asigna un valor límite de  $30\text{ }\mu\text{g/L}$ .

Los lixiviados acuosos de los serrines de granito presentan concentraciones de  $\text{UO}_2$  que pueden alcanzar un valor máximo de  $0.7\text{ }\mu\text{g/L}$ , un valor que queda muy lejos de lo regulado por la EPA americana. La fuente de este uranio debe ser atribuida a la litología a partir de la cual se generan los serrines. De ese modo, en la Tabla 5.4 se puede comprobar que un granito tipo Rosa Porriño posee un contenido medio de uranio de unas  $4\text{ ppm}$ .

### 6.2.10 Otros elementos

Los análisis desarrollados en este estudio no se han restringido a las aguas en contacto con los serrines de granito sino que también se han abordado otros componentes del ciclo productivo de la roca ornamental. De ese modo, se ha analizado la composición química de las aguas de abastecimiento de un sistema de telares relevante (muestras tipo M1, alimentadas con aguas subterráneas locales; muestra AT-1), la de las aguas del sistema de recirculación del sistema de telares (estos asociados a las muestras tipo M1; muestra AR-1) así como las resultantes de la interacción de agua con el hidrato de cal (muestra HC).

Vale la pena indicar que, en estas muestras se han obtenido algunos resultados a priori sorprendentes en relación con algunos elementos químicos. Tal es el caso de las relativamente elevadas concentraciones en nitritos y nitratos de dichas aguas, la detección de Hg en las aguas de recirculación o la alta salinidad que esta última agua exhibe.

El origen del nitrato y nitrito de las aguas no puede vincularse a las litologías graníticas sino más bien a la propia composición intrínseca de las aguas o, en el caso del hidrato de cal, a su proceso de manufactura. Los valores de concentración de nitrato están por debajo de la legislación europea relativa a aguas de consumo humano (CMA < 50 mg/L). Sin embargo, las de nitrito están por encima (CMA > 0.5 mg/L) en el caso de las aguas de recirculación (AR-1) y del lixiviado del hidrato de cal (HC).

Parece razonable pensar que estas aguas no se van a emplear en sistemas de abastecimiento y la corrección de las concentraciones observadas (p. Ej. mediante dilución con aguas del medio natural) no debiera dar lugar a afección de ningún tipo al sistema receptor de las mismas.

El origen de la concentración de Hg observado en las aguas de recirculación no puede ser explicado de acuerdo con aportes de las rocas aserradas y se atribuiría, más bien, hacia contribuciones por parte de elementos del ciclo productivo no lo suficientemente bien caracterizados.

Vale la pena destacar también que las técnicas analíticas empleadas en este estudio en la determinación del mercurio (ICP-MS) pueden no ser las más adecuadas y, por tanto, se le atribuye a la medida un valor semicuantitativo. Sea como fuere, la concentración obtenida en las aguas de recirculación (~0.1 µg/L) es netamente inferior a la concentración máxima admisible de Hg

establecida por las regulaciones de la Unión Europea para aguas de consumo humano (1 µg/L).

### **6.3 ORIGEN DE LA SALINIDAD DE LAS AGUAS DE RECIRCULACIÓN**

Es interesante observar que la salinidad de las aguas de recirculación analizadas (AR-1) es elevada. Ello contrasta con la baja concentración de las aguas empleadas para su alimentación y, por tanto, debe ser encontrada una justificación para dicha observación.

Es un hecho bien conocido que la práctica totalidad de los minerales que componen rocas ígneas contienen una proporción más o menos alta de inclusiones fluidas de diverso origen. Algunas de ellas representan al fluido a partir del cual el propio mineral se formó, quedando atrapadas durante el proceso de crecimiento. Otras se formaron a lo largo de los tiempos geológicos como resultado de un proceso más o menos continuo de rotura de cristales, infiltración por un fluido acuoso y sellado de las grietas con atrape del mismo fluido. Sea cual sea su origen, la rotura de las inclusiones fluidas durante el proceso de corte propicia la liberación de los elementos químicos que contiene. Puesto que la lechada que resuspende los serrines y la granalla forma parte de un circuito cerrado, el aporte más o menos continuo de fluidos hipersalinos a partir de las inclusiones fluidas conduce a un enriquecimiento progresivo de la salinidad del agua.

*CAPÍTULO 7*

*APLICACIÓN DE LOS SERRINES EN*  
*BARRERAS DE*  
*IMPERMEABILIZACIÓN Y SELLADO*



La caracterización geoquímica de los serrines de granito ha servido para poder estudiar la aplicabilidad de dicho material como material de relleno así como para valorar la potencial aplicabilidad de los mismos como barreras de baja permeabilidad susceptibles de ser emplazadas como capa de sellado sobre vertederos de residuos sólidos urbanos. Otra de las aplicaciones que se proponen para los serrines de granito es la utilización como estabilizante de residuos. El estudio de dicha aplicación se está llevando a cabo dentro del marco del proyecto financiado por la Fundación Arao bajo el título "Almacenamiento de los residuos de fuel y su reciclaje como elemento de construcción". Se trata de propuestas innovadoras para afrontar el problema de la gestión y utilización de residuos de la actividad minera vinculada a la explotación de rocas ornamentales.

## **7.1 BARRERAS DE IMPERMEABILIZACIÓN Y SELLADO**

Los vertidos ocasionados por el hundimiento del petrolero Prestige, cargado con 77.000 toneladas de fuel, el 19 de Noviembre de 2002 supuso una de las mayores catástrofes ecológicas acontecidas en Europa en los últimos años. No ha sido esta la primera marea negra sufrida por el litoral gallego. A lo largo de las pasadas tres décadas, Galicia se ha visto afectada por vertidos de otros cuatro grandes petroleros. Vale la pena señalar, entre ellas, la del Urquiola en 1976 (que derramó 20.000 toneladas de petróleo ocasionando graves daños a las costas de las rías de Ferrol, Ares y A Coruña) y la del Mar Egeo, el 13 de Diciembre de 1992 frente a Torre de Hércules. La marea negra del Prestige ha sido la tercera por fuel pesado en Europa en los últimos cuatro años y la más grave de ellas.

A la catástrofe ecológica hay que sumar el problema de la gestión de los residuos recogidos del mar y en el litoral. De ese modo, si se compara la masa de fuel finalmente vertida (~39.500 toneladas) con el total de residuos generados (>172.000 toneladas) se puede observar que, por cada tonelada de fuel vertido se han generado cerca de 4.5 toneladas de residuos contaminados cuya gestión hay que garantizar. Por otro lado, hay que tener en cuenta que la mayor parte del agua que acompaña al fuel recogido está emulsionada con éste y que la proporción entre fuel y agua de los residuos retirados de la costa es aproximadamente igual a la del fuel recuperado del mar (relación fuel/agua = 35/65, expresado como % en peso)

El tratamiento de estos residuos puede exigir su estabilización previa mediante la incorporación de aglutinantes (p. Ej. finos inertes y/o cal viva) cuya función es pulverizar el material, reduciendo su viscosidad.

El almacenamiento temporal de los residuos recuperados del mar y áreas costeras requiere del establecimiento de unas condiciones de seguridad de forma que el hecho de paliar el grave problema medioambiental del vertido no se traslade a una afección del medio subterráneo como resultado de la percolación de agua de mar contaminada hacia el subsuelo. De esa manera, el almacenamiento temporal de los residuos debe realizarse en unas instalaciones que garanticen una muy baja (o nula) transferencia de la contaminación hacia el medio subterráneo, lo cual puede garantizarse mediante el empleo de barreras geológicas de baja permeabilidad.

Teniendo en cuenta los elevados costos de gestión de los residuos de fuel, las barreras temporales en los depósitos de almacenamiento deben tener, no solo un adecuado comportamiento hidrodinámico (baja permeabilidad) sino que, además, deben tener un costo asociado bajo, deben poder ser desmanteladas con facilidad y no incorporar elementos nuevos al proceso de gestión definitiva de los residuos. Desde esos puntos de vista se plantea el estudio de las capas y barreras más adecuadas que, utilizadas como base en un vertedero, permitan cumplir las disposiciones actuales en esta materia.

Las propiedades físico-químicas del fuel, en particular las relativas a su comportamiento electroquímico, son relevantes a la hora de establecer la posibilidad de mezclar este combustible con distintas sustancias minerales. De esa manera, la adecuada combinación de polvo mineral de acuerdo con la carga superficial de los hidrocarburos asociados al fuel del Prestige es susceptible de aglutinar o dispersar el combustible, lo cual, a su vez, aporta distintas opciones de gestión ambiental del propio residuo. Así, el residuo aglutinado poseerá una mayor viscosidad (menor capacidad para fluir) y, eventualmente podrá ser susceptible de ser compactado y almacenado de forma segura hasta su posterior gestión definitiva. Por otro lado, el fuel dispersado en una matriz de polvo mineral será susceptible de la aplicación eficiente de técnicas de bioremediación.

De este modo, se ha planteado el uso de los serrines de granito desde dos alternativas netamente diferenciadas:

- ❑ La investigación de la estabilización de los residuos de fuel empleando serrines de granito. Este trabajo es objeto del desarrollo de una tesis doctoral (Carro et al.,2005)
- ❑ El uso de serrines de granito como elemento de barrera impermeabilizante en balsas de recogida de fuel temporales así como para el sellado definitivo de vertederos de residuos . Este es el objetivo del presente capítulo.

El RD 1481/2001, del 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero (Ministerio de Medio Ambiente, 2001) establece que el vaso de un vertedero dispondrá de una capa mineral con unas condiciones de permeabilidad (enunciada a través de un coeficiente de permeabilidad,  $k$ ) y espesor cuyo efecto combinado en materia de protección del suelo, de las aguas subterráneas y de las aguas superficiales sea por lo menos equivalente al enunciado en la figura 7.1.

El citado Real Decreto no especifica la naturaleza de los materiales a emplear en las capas de sellado para vertederos. Tan solo hace referencia a su naturaleza mineral y a las características hidrodinámicas y de espesor que deben reunir. Por tanto, los serrines de granito son, a priori, materiales utilizables con este fin.

Los valores de permeabilidad obtenidos por Barrientos et al., (2004) en la caracterización del serrín de granito compactado ( $10^{-7}$  a  $10^{-9}$  m/s) permiten establecer la idoneidad de los serrines de granito como material para impermeabilización y sellado, de acuerdo con el RD 1481/2001 (Figura 7.1). De acuerdo con lo establecido ahí y los valores de permeabilidad calculados se puede establecer que los serrines de corte de granito, una vez efectuada una adecuada compactación, cumplirían con los requisitos exigidos para las capas de protección y sellado o recubrimiento de de vertederos.

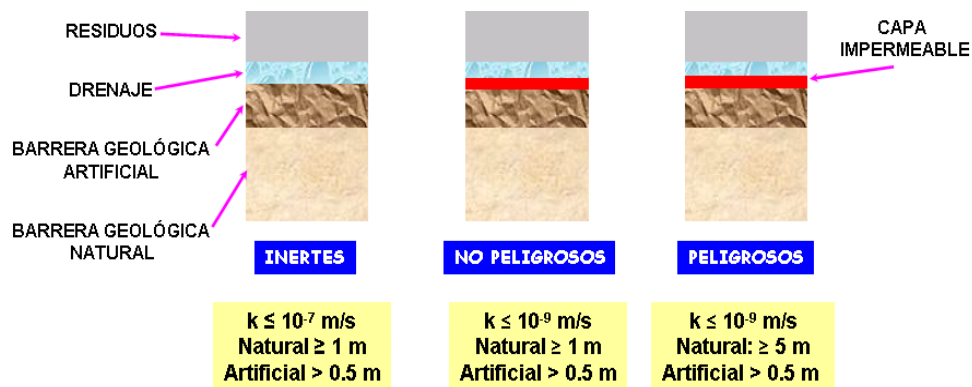


FIGURA 7.1. Criterios requeridos para las barreras de impermeabilización para vertederos de residuos de distinto tipo, de acuerdo con lo establecido en el R.D: 1481/2001

Con el fin de estudiar la aplicación de los serrines de granito como barreras de ingeniería para el sellado e impermeabilización de vertederos, se ha realizado un modelo de comportamiento hidrodinámico, en el cual se ha supuesto que dicho material forma parte como elemento constructivo de sellado de un vertedero genérico y que está sometido a unas determinadas

condiciones climáticas correspondientes a la zona de Porriño. A continuación se detallan los modelos conceptual, y numérico que hemos realizado.

### 7.1.1 Modelo conceptual

Se ha idealizado un vertedero como el que muestra la Figura 7.2, con una sola capa de material (serrín) compactado con un espesor de 1.20 m, escogiendo uno de los esquemas de barrera tipo de los manuales construcción de vertederos (Bagchi, 1994).

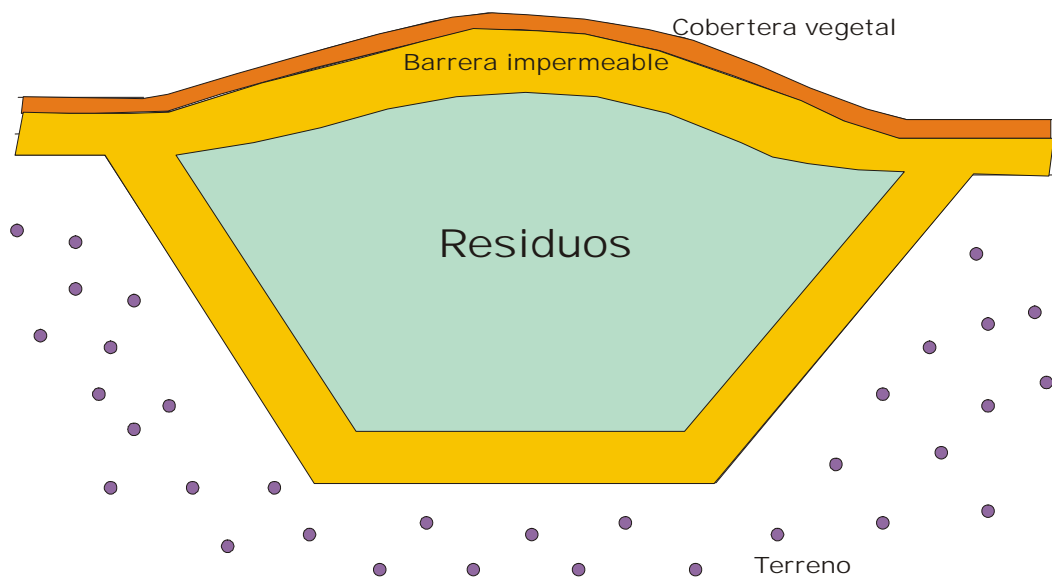


FIGURA 7.2. Alzado de un vertedero genérico.

En la Figura 7.3 se muestra una zona de detalle de la barrera de sellado. Para realizar el modelo se ha tenido en cuenta la influencia que el suelo edáfico tiene sobre el flujo infiltrado. Para ello se han realizado dos modelos:

- a) Un modelo hidrológico, donde se ha simulado el balance de masa en dicha capa edáfica, con el fin de conocer las distintas componentes hidrológicas y evaluar la recarga que alcanza la barrera impermeable.
- b) Un modelo de flujo subterráneo, a partir del cual se ha construido un tercer modelo de transporte reactivo. Por ello, se puede distinguir un tercer modelo que se ha diseñado a partir de los datos químicos analizados y que componen los "serrines".

La razón por la que se ha separado entre la cobertera vegetal y la barrera de sellado obedece a que, en la zona del suelo edáfico, tienen lugar procesos

hidrológicos (evaporación, transpiración, generación de escorrentía superficial e infiltración) de tal forma que sólo una parte de la lluvia precipitada alcanza la barrera impermeable.

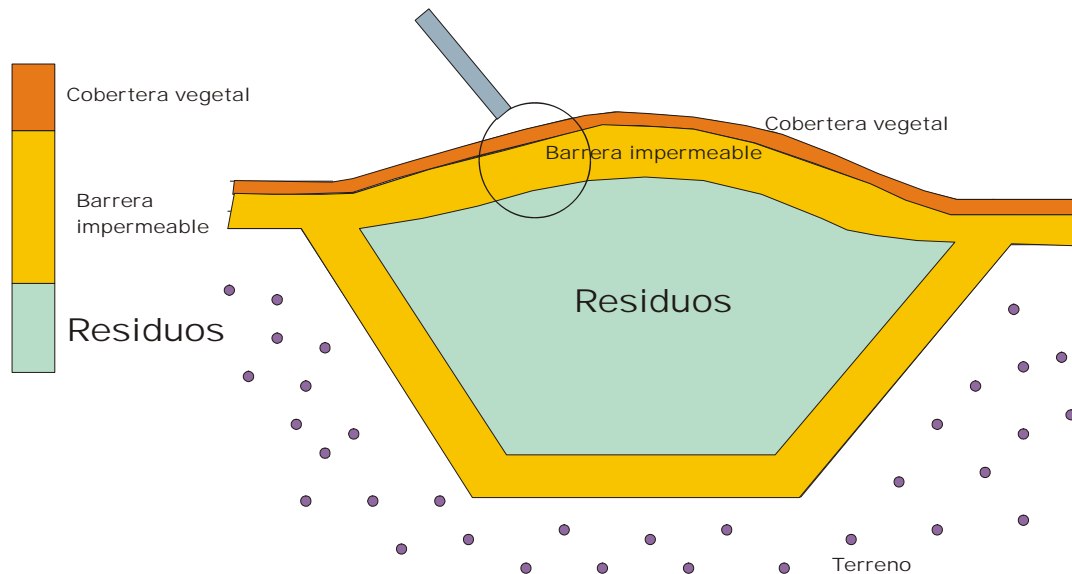


FIGURA 7.3. Selección de una zona de la barrera impermeable.

Con el fin de realizar un estudio exhaustivo del comportamiento termohidrodinámico e hidroquímico del medio se han realizado distintos modelos de flujo, partiendo de un modelo monofásico unidimensional hasta realizar un modelo multifásico bidimensional y representativo de lo que en la realidad se puede producir.

### Modelo Hidrológico

El modelo hidrológico pretende evaluar la recarga que llegará a la barrera impermeable de serrín. Con este modelo se pretenden conocer los distintos procesos físicos que ocurren en la cobertera vegetal y que no pueden ser modelizados con las herramientas numéricas que se utilizan para simular los procesos en el medio subterráneo.

En la Figura 7.4 se muestra con detalle la zona de suelo edáfico representada en la Figura 7.3 así como los distintos procesos que tienen lugar en el mismo.

De forma general, un modelo hidrológico se basa en el balance de agua en el suelo edáfico teniendo en cuenta los siguientes componentes del Ciclo Hidrológico:

- Precipitación
- Intercepción.
- Evapotranspiración.
- Escorrentía Superficial.
- Infiltración.
- Recarga (directa o diferida).

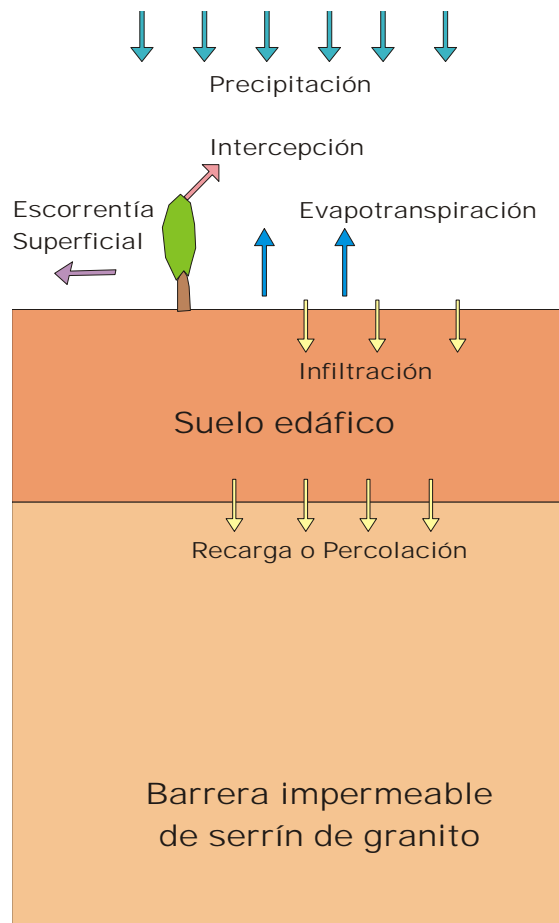


FIGURA 7.4. Esquema conceptual de la zona de la Cobertura vegetal.

En la zona de la barrera impermeable se ha considerado que el material que constituye dicha barrera tiene las propiedades hidrodinámicas

determinadas en los ensayos de laboratorio, de tal forma que se ha realizado un análisis de sensibilidad dentro de los márgenes aceptables por el RD 1481/2001.

Para evaluar la componente de la recarga desde un punto de vista conservador se han considerado las condiciones más favorables de infiltración en el suelo edáfico con el propósito de evaluar el efecto de la recarga sobre la barrera.

### **Modelo de flujo y transporte reactivo no isotermo**

El modelo de flujo parte de la representación del medio subterráneo como un medio constituido por una fase sólida, una fase líquida y otra fase gaseosa. Dependiendo del grado de complejidad y de la importancia que se da a los procesos de flujo del gas, el modelo puede ser monofásico o multifásico.

Se han realizado diferentes modelos de flujo partiendo, inicialmente, de un modelo sencillo unidimensional que se ha ido enriqueciendo, con el propósito de evaluar la influencia en los resultados de los diferentes procesos, hasta realizar un modelo bidimensional en el que se simulan, bajo distintas condiciones de contorno, diferentes disposiciones de vertedero.

#### **□ *Modelo unidimensional monofásico***

Se ha simulado una sección vertical de barrera con una zona de residuo de vertedero en la que sólo se han tenido en cuenta las condiciones de contorno hidrodinámicas en la superficie y en la zona donde se representan los residuos.

Sólo se ha supuesto la existencia de flujo advectivo de agua procedente de la recarga producida en la cobertura vegetal y no se ha tenido en cuenta el calentamiento de la zona inferior producida por la autocombustión del material que típicamente conforma un vertedero de R.S.U.

Al modelo de flujo se ha incorporado un modelo de transporte reactivo basado en reacciones homogéneas (ácido-base, complejación acuosa y redox) y heterogéneas (disolución/precipitación de minerales). En la descripción del modelo numérico se detallan dichas reacciones.

#### **□ *Modelo unidimensional multifásico***

En este caso se ha evaluado la influencia del flujo del gas en la barrera. Se supone que el medio está constituido por tres fases: fase sólida, fase líquida (formada por agua y aire disuelto en el agua) y fase gaseosa (formada por vapor

de agua y aire “seco”, que es una especie ficticia que engloba al resto de los gases exceptuando al vapor de agua).

Los procesos de flujo van asociados a la advección y a la difusión de las distintas componentes con respecto a la fase fluida dada. El transporte de calor tampoco se ha modelizado. El modelo de transporte reactivo aplicado es el mismo que el utilizado para el modelo monofásico.

#### □ *Modelo bidimensional multifásico*

Se ha construido un modelo de vertedero bidimensional similar a los representados en las Figuras 7.2 y 7.3, con distintas condiciones de contorno. Dicho modelo reproduce lo que en realidad debería ser un vertedero impermeabilizado con el “serrín”.

Se han tenido en cuenta los mismos procesos físicos que los considerados en el modelo unidimensional. La novedad de este modelo reside en las distintas combinaciones constructivas de la barrera impermeabilizadora para mejorar sus condiciones de barrera. El modelo de transporte aplicado es el mismo que en los anteriores modelos. En este caso se ha modelizado el transporte de calor, suponiendo que la autocombustión de los R.S.U alcanza temperaturas altas (~70°C).

#### **7.1.2 Modelo numérico**

Para realizar el modelo hidrológico el código utilizado ha sido VISUALBALAN V.2. (Juncosa et al, 2001). Dicho código resuelve el balance diario de agua del Ciclo Hidrológico. Dispone de diferentes opciones de cálculo y estimación de las distintas componentes de Ciclo Hidrológico, así como un algoritmo de optimización de parámetros.

Para modelizar el comportamiento hidrodinámico monofásico con transporte reactivo se ha utilizado el código CORE-DECAY (Juncosa y Delgado, 2003). Es un código que resuelve las ecuaciones de flujo y transporte reactivo aplicando técnicas numéricas.

Por último, para modelizar el flujo multifásico isoterma y no isoterma con transporte reactivo, se ha utilizado el código FADES-CORE (Juncosa y Navarro, 1999), código más complejo que aplica técnicas numéricas más sofisticadas que el anterior.



### **7.2.2.1 Modelo hidrológico**

#### **Datos y parámetros**

Suponiendo que la capa de “serrín” que sirve para impermeabilizar el vertedero se cubre con una capa de suelo edáfico, tal y como se muestra en la Figura 7.4, se plantea la necesidad de estimar la recarga que alcanzaría al “serrín” compactado en unas condiciones climatológicas similares a las que existen en la zona de Porriño.

Por ello, para modelizar el balance hidrológico en el suelo edáfico se ha utilizado la serie histórica de precipitaciones y temperaturas medidas en la estación meteorológica del aeropuerto de Peinador (Vigo).

A continuación se indican los datos empleados en el modelo.

#### ***Datos de precipitaciones y temperaturas***

La Serie Histórica utilizada es la correspondiente al intervalo 1972 – 2002; es decir 30 años, por lo que el módulo pluviométrico anual medio es representativo de la zona.

#### ***Cálculo de la ETP***

En este caso se ha optado por el método de Thornthwaite, que es el método que aplica el código Visual Balan por defecto. Para este cálculo tan sólo es necesario conocer la temperatura. Se ha aplicado el método que menos parámetros requiere, con lo se disminuye la dependencia del modelo de un mayor número de variables.

#### ***Cálculo de la ETR***

Se ha aplicado el método exponencial para la estimación de la ETR, de tal forma que dicho parámetro se expresa en función de la ETP a través de una relación de tipo exponencial.

#### ***Intercepción***

Para evaluar la recarga que alcanza a la barrera se han supuesto las condiciones más conservadoras en relación con la estimación de la máxima recarga, es decir, que no exista vegetación que intercepte la lluvia caída, lo cual implica que la intercepción se ha considerado nula en el modelo.

### *Datos de suelo edáfico*

En la Tabla 7.1 se muestran los datos correspondientes al suelo edáfico

Parámetro	Valor
Espesor	0.2 m
Porosidad	0.55 – 0.61
Punto de Marchitez	0.17
Capacidad de campo	0.3

Tabla 7.1. Parámetros del suelo edáfico

### *Cálculo de la Escorrentía superficial*

Se ha utilizado el método de Horton ya que el cálculo de la escorrentía superficial es independiente del tipo de vegetación y sólo depende de la capacidad de infiltración del suelo. La capacidad de infiltración se ha evaluado teniendo en cuenta las propiedades hidrodinámicas de un suelo edáfico característico (Tabla 7.2).

Parámetro	Valor
Método	Horton
Capacidad de infiltración para suelo en condiciones de capacidad de campo (mm/d)	20
Capacidad de infiltración para suelo a punto de marchitez (mm/d)	30

Tabla 7.2. Parámetros del suelo edáfico

### *Recarga (lluvia eficaz)*

Para la estimación de la recarga total se ha supuesto que dicho parámetro se puede dividir en una recarga directa y en una recarga en tránsito.

La recarga directa es la que alcanza la barrera a través de grietas o macroporos del suelo edáfico. Se ha analizado la situación en la cual el suelo edáfico está bien implantado y no existen grietas ni discontinuidades; es decir, se comporta como un material homogéneo, por lo que el agua, para alcanzar a la barrera, ha de atravesar la capa de suelo edáfico por infiltración.

La recarga en tránsito hace referencia al agua que, precisamente, atraviesa el suelo edáfico. Para su estimación se ha aplicado el Método Convencional.

## Resultados

Los resultados se muestran en la Figura 7.5 y en la Tabla 7.3. La recarga calculada es de 31.56 mm anuales ( $l/m^2$  a), lo que representa el 45 % del agua de lluvia caída en la zona durante el periodo de tiempo considerado. Este porcentaje puede disminuir si se considera el terreno con vegetación, ya que la componente de interceptación existiría detrayendo volúmenes significativos de agua, dependiendo del tipo de vegetación cultivada.

En la Figura 7.5 se representa el esquema de resultados que el código proporciona una vez ejecutado el modelo con todos los parámetros. Del total de los resultados generados por VISUAL BALAN para este problema sólo son de interés los valores correspondientes detallados en la Tabla 7.3, ya que los caudales de descarga y flujo hipodérmico no se han tenido en cuenta en el modelo generado, puesto que sólo interesa el balance en la zona edáfica.

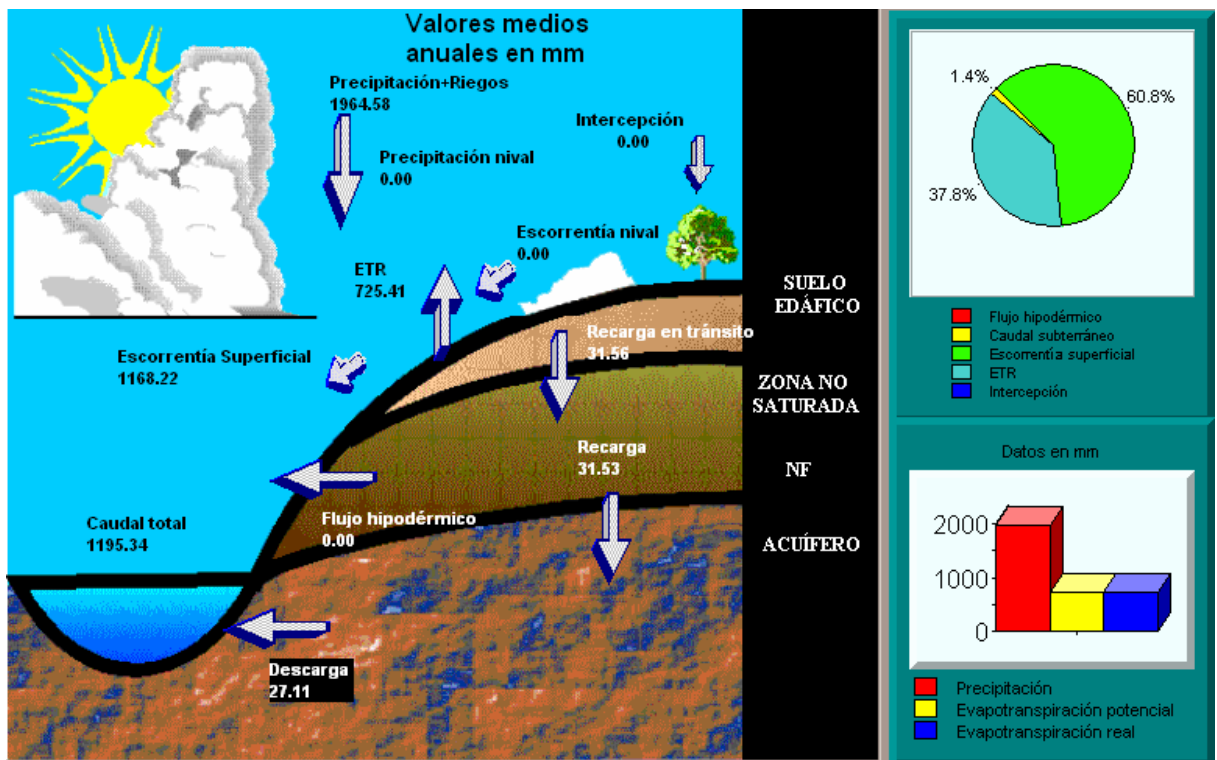


FIGURA 7.5. Resultados del modelo hidrológico tal y como los presenta VISUAL BALAN

Componente	Valor anual (l/m <sup>2</sup> )	Porcentaje (%)
Precipitación (módulo pluviométrico anual medio)	1964.58	100 %
Evapotranspiración	725.41	37 % de la precipitación
Interceptación	0.0	0 % de la precipitación
Escorrentía Superficial	1168.22	59.5 % de la precipitación
Infiltración	70.95	3.6 % de la precipitación
Humedad en el suelo	39.4	55 % de la infiltración
Recarga en tránsito (Percolación)	31.56	45 % de la Infiltración

TABLA 7.3. Resultados del Modelo Hidrológico

### 7.1.2.2. Modelo Termohidrodinámico y de Transporte de solutos

#### 7.1.2.2.1 Modelo unidimensional monofásico isoterma con CORE-DECAY

##### Geometría

Se ha construido una malla de 336 nudos y 334 elementos triangulares con un único punto de integración. Los nudos comprendidos del 1 al 94 corresponden a los elementos que representan los residuos mientras que los nudos siguientes, del 95 al 336, corresponden a los elementos que representan el material de impermeabilización (serrín de granito).

En la Figura 7.6 se muestra un esquema de la malla utilizada en el modelo, donde la zona superior representa el material de la barrera y la parte inferior el material de desecho.

Se ha supuesto un espesor de la barrera de 1.2 m. El tiempo de duración de la simulación es de 30 años, divididos en 10 intervalos de tiempo.

Se han seleccionado 4 nudos para poder representar las evoluciones temporales del frente de saturación a través de la succión. Dichos nudos corresponden a la zona próxima de la interfaz barrera/basura, y a la zona próxima a la superficie: nudo 95 ( $x=1.2$  m desde la superficie), nudo 99 ( $x=1.18$  m desde la superficie), nudo 107 ( $x=1.14$  m desde la superficie), nudo 310 ( $x=0.13$  m desde la superficie) y nudo 321 ( $x=0.07$  dm desde la superficie)

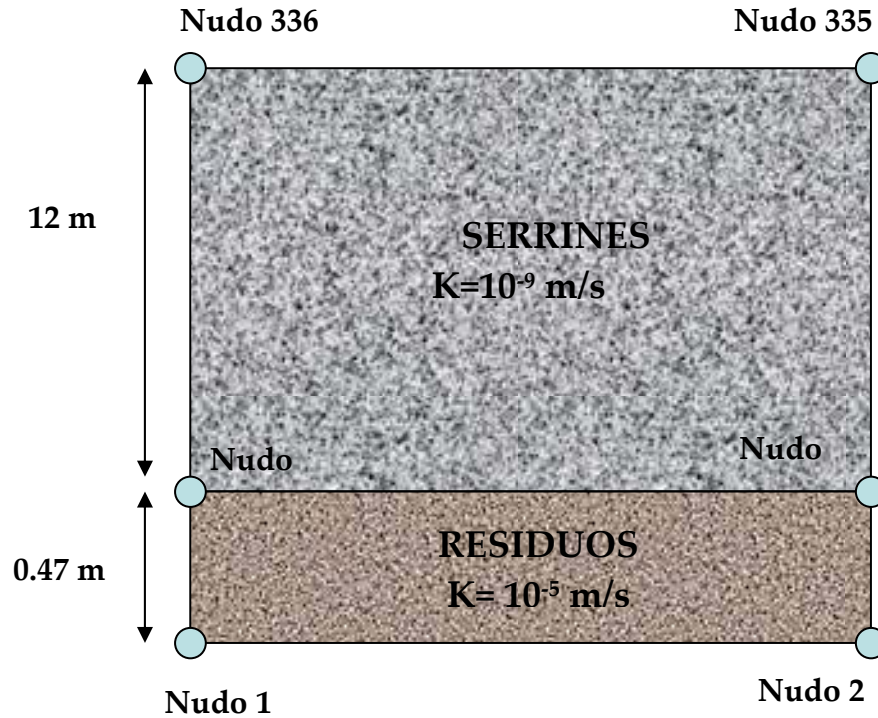


FIGURA 7.6. Esquema utilizado en el modelo unidimensional de flujo monofásico.

### Parámetros

En la Tabla 7.4 se resumen los parámetros utilizados. La curva de retención aplicada se ha obtenido a partir del ajuste de los datos experimentales obtenidos en el laboratorio (ver capítulo 3).

Parámetro	Barrera	Basura	Fuente
Conductividad hidráulica (m/s)	$10^{-7}$ a $10^{-9}$	$10^{-5}$	Barrientos et al., 2004
Densidad seca ( $\text{kg/m}^3$ )	1760		Barrientos et al., 2004
Coefficiente difusión ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	$9.8 \times 10^{-10}$		Li & Gregory, 1974
Porosidad	0.55		Barrientos et al., 2004
Espesor (m)	1.2	0.47	Bagchi, A. 1994.
Dispersividad (m)	10		
Parámetros curva retención			
$\alpha$ ( $\text{m}^{-1}$ )	0.02		experimental
m	0.43		experimental
Grado saturación residual	0.445		experimental

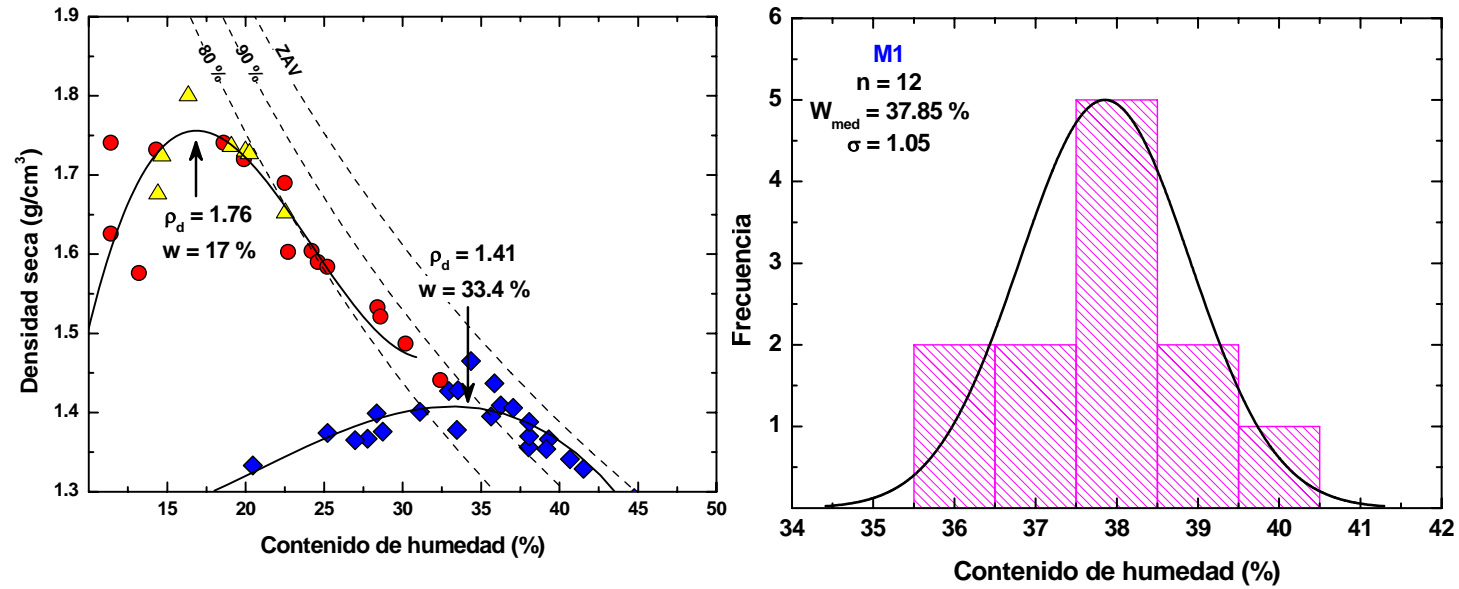
TABLA 7.4. Parámetros del Modelo termohidrodinámico monofásico y transporte de solutos

### **Condiciones iniciales y de contorno**

El contenido de humedad inicial experimental es del 30%, que corresponde a un grado de saturación del 54%. La porosidad considerada ha sido de 0.55 y la densidad seca de 1760 kg/m<sup>3</sup>.

Estos valores de porosidad y densidad seca se han obtenido a partir de los ensayos de compactación tipo Próctor normal y modificado realizados sobre la muestra de serrín de granito (Figura 7.7). Situando los valores de humedad en un histograma se puede ver que la curva resultante se ajusta a una curva de distribución normal, aunque el máximo de dicha curva representa un valor de humedad mayor que el valor del máximo Proctor obtenido.

La entrada de agua tiene lugar por los nudos 335 y 336 (parte superior), por lo que en los mismos se ha fijado un caudal constante. El caudal de entrada en la barrera fue calculado con el modelo hidrológico ( $3.4 \cdot 10^{-6}$  dm/día) y, corresponde a los 31.5 l/m<sup>2</sup>/año estimados en el modelo hidrológico. En la parte inferior del vertedero (nudos 1 y 2) se ha impuesto una condición fija de succión igual a la succión inicial ( $h = -50$  kPa). Dichas condiciones en el contorno inferior no tienen influencia sobre el flujo en la zona superior de la barrera.



**FIGURA 7.7.** Resultado de los ensayos de compactación tipo Próctor normal y modificado realizados sobre la muestra M1. En los dos casos, la curva continua representa un ajuste polinómico (3<sup>er</sup> grado) mientras que las líneas punteadas representan su banda de confianza (95 %). ZAV: Línea de saturación; 90 y 80%: líneas de saturación del 90 y 80 %, respectivamente

## Resultados

En las siguientes figuras se muestran los resultados obtenidos. La Figura 7.8 muestra la evolución temporal del grado de saturación en diferentes nudos a lo largo de la barrera de serrín para un valor de conductividad hidráulica de  $1 \cdot 10^{-9}$  m/s. Se observa como va disminuyendo el grado de saturación a medida que el frente de hidratación avanza en la barrera. Transcurridos los 30 años el frente no ha saturado la barrera, aunque el agua infiltrada va llegando.

La Figura 7.9 muestra la distribución espacial del grado de saturación a diferentes tiempos para un valor de conductividad hidráulica de  $10^{-9}$  m/s. Se observa que transcurridos los 30 años el frente ha atravesado la barrera pero ésta no se ha saturado.

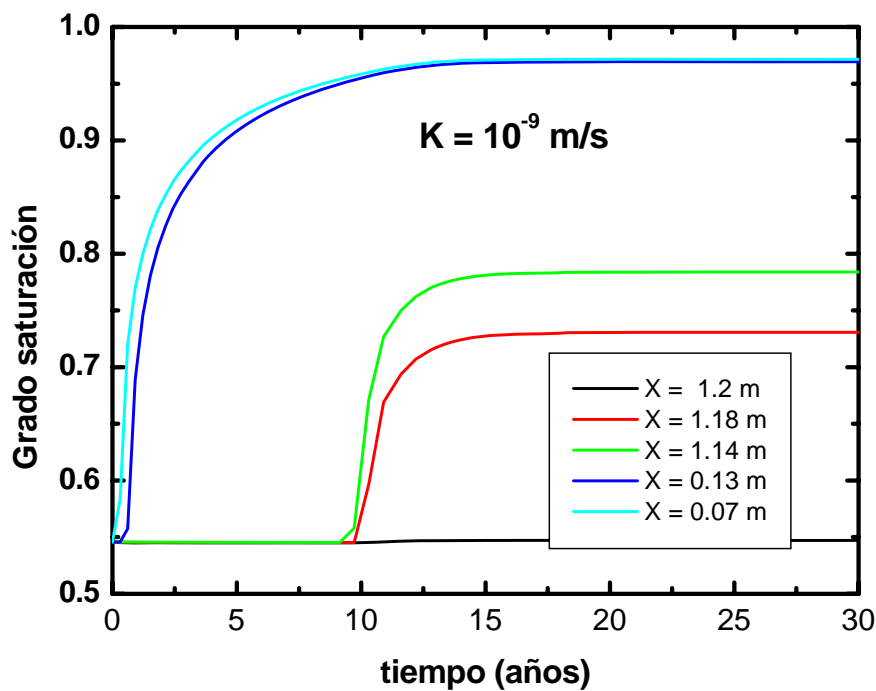


FIGURA 7.8 Evolución temporal del grado de saturación en diferentes nudos (distancia la frente de hidratación) para un valor de conductividad hidráulica de  $10^{-9}$  m/s

En la Figura 7.10 se muestra la evolución temporal del caudal que atraviesa la barrera y que alcanza el residuo considerando un valor de conductividad hidráulica de  $10^{-9}$  m/s.

Se puede observar que el caudal que sale de la barrera y llega al vertedero es muy pequeño, del orden de 3 dm/día. La salida del caudal que ha atravesado



la barrera se produce transcurridos unos 9 años. Esto se puede contemplar también en el grado de saturación representado las Figuras 7.8 y 7.9.

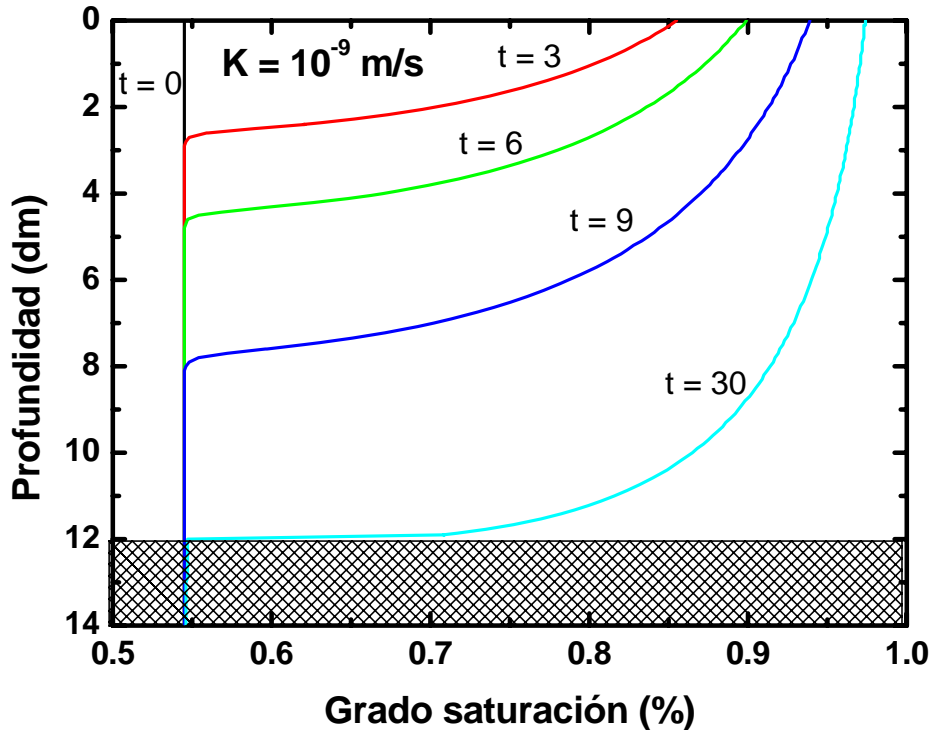


FIGURA 7.9. Distribución espacial del grado de saturación en diferentes tiempos para un valor de conductividad hidráulica de  $10^{-9}$  m/s

Se puede ver que, transcurridos los 30 años la barrera no se ha saturado todavía pero que, en un momento dado (alrededor de los 9 años) hay un salto cualitativo de entrada de agua al vertedero. Aún así el flujo que atraviesa la barrera es bajo.

Por otra parte, la permeabilidad de los residuos se ha supuesto lo suficientemente alta para que la interfaz barrera/basura no se viese afectada y condicionada. De hecho, el agua que alcanza la basura rápidamente percola hacia zonas más profundas, lo cual es razonable ya que la basura no tiene el mismo grado de compactación que el serrín que conforma la barrera.

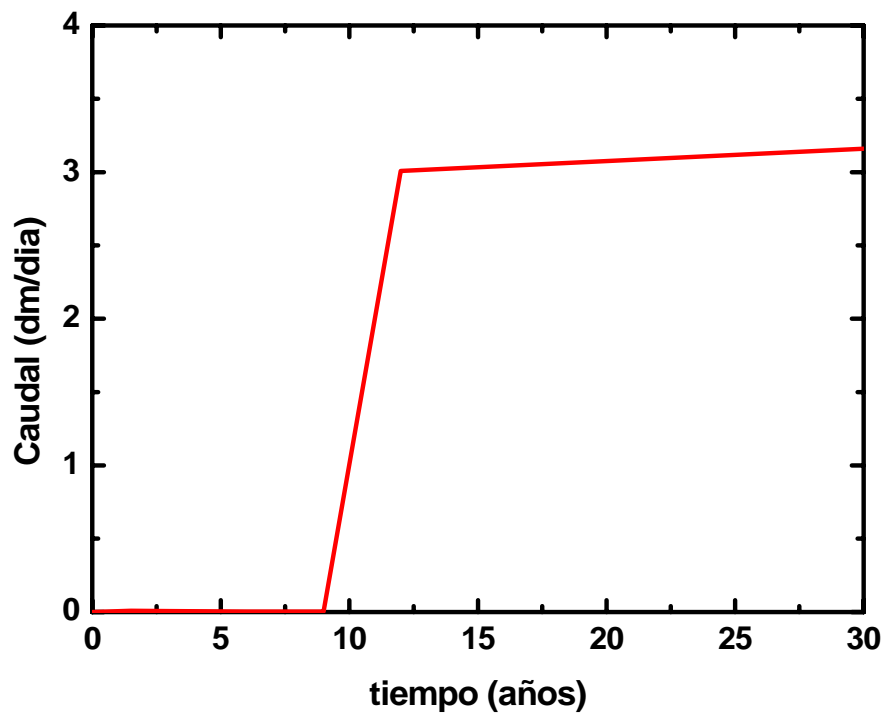


FIGURA 7.10. Evolución temporal del caudal en el nudo más próximo al vertedero para un valor de conductividad hidráulica de  $10^{-9}$  m/s

#### 7.1.2.2.2 Modelo unidimensional multifásico isoterma con FADES CORE

Con este modelo lo que se pretende es evaluar la influencia del gas y del vapor generado en la barrera.

##### Geometría

Se ha construido una malla de elementos finitos unidimensionales compuesta por 201 nudos y 200 elementos. Los nudos comprendidos entre el 1 y el 101 corresponden a la barrera formada por los serrines de granito y los nudos comprendidos entre el 102 y el 201 corresponden al material del vertedero (residuo o basura).

La herramienta numérica utilizada para modelizar el flujo multifásico tiene incorporado un algoritmo automático de generación de intervalos de tiempo. Dispone de un optimizador de paso de tiempo que, cuando el proceso no tiene variaciones importantes en las variables, aumenta dicho paso de tiempo y cuando tiende a diverger (p.Ej. porque las variables cambian muy rápidamente de valor) lo disminuye.

Por otra parte, la duración del modelo ha sido de 10 años, a diferencia del modelo unidimensional de flujo monofásico.

En la Figura 7.11 se muestra el modelo geométrico aplicado para resolver las ecuaciones del flujo multifásico.

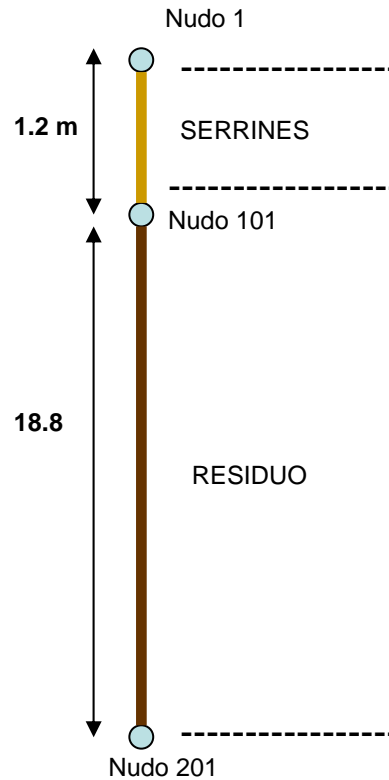


FIGURA 7.11. Esquema utilizado en el modelo unidimensional de flujo multifásico.

### Parámetros

Los parámetros aplicados en el modelo se detallan en las Tablas 7.5, 7.6 y 7.7. En ella se puede ver que los parámetros aplicados a la basura son los mismos que en la barrera a excepción de la permeabilidad de la basura, que se ha considerado más alta que en la barrera.

El valor aplicado de la permeabilidad o conductividad hidráulica es la misma que la utilizada en el modelo de flujo monofásico unidimensional, sólo que en este caso dicha permeabilidad se descompone en una permeabilidad intrínseca, (que depende únicamente de las características del material), y una permeabilidad relativa, (función del grado de saturación del medio).

Por ello, los valores dados a la permeabilidad intrínseca de los materiales corresponden a los obtenidos a partir de los valores de conductividades hidráulicas experimentales.

Parámetros	Valores
Viscosidad del gas (kg/m·s)	$1.76 \cdot 10^{-5}$
Capacidad calorífica del aire (J/kg °C.)	$10^{-3}$
Capacidad calorífica del vapor (J/kg °C.)	$1.62 \cdot 10^{-3}$
Capacidad calorífica del agua (J/kg °C.)	$4.202 \cdot 10^3$
Conductividad térmica del aire (J/s·°C)	$2.6 \cdot 10^{-2}$
Conductividad térmica del vapor (J/s·°C)	$4.2 \cdot 10^{-2}$
Conductividad térmica del agua (J/s·°C)	$6 \cdot 10^{-1}$
Densidad del líquido (kg/m <sup>3</sup> )	$0.99 \cdot 10^3$
Presión de referencia (kPa)	$10^2$
Compresibilidad mecánica del agua (kPa <sup>-1</sup> )	$5 \cdot 10^{-7}$
Compresibilidad térmica del agua (°C <sup>-1</sup> )	$2.1 \cdot 10^{-4}$
Entalpía de vaporización (J/kg)	$2.45 \cdot 10^{-6}$
Temperatura inicial (°C)	20.0

TABLA 7.5. Parámetros físicos (Handbook of Chemistry and Physics)

Parámetros	Valores
Densidad del medio (kg/m <sup>3</sup> )	$3 \cdot 10^3$
Temperatura de referencia (°C)	20.0
Compresibilidad térmica del medio (kPa)	$2 \cdot 10^{-6}$
Capacidad calorífica (cal/g°C)	$1.4 \cdot 10^3$
Conductividad térmica (cal/g°C)	1.23
Dispersividad (m)	$10^{-3}$

TABLA 7.6. Parámetros del medio

Parámetro	Leyes	valor
Permeabilidad intrínseca del líquido	$k_{il} = \text{constante}$	$10^{-16} - 10^{-14}$
Permeabilidad relativa del líquido	Irmay (1954) $k_{rl} = \left( \frac{S_1 - S_1^r}{S_1^s - S_1^r} \right)^3$	0.16
Permeabilidad intrínseca del gas (m <sup>2</sup> )	$k_{ig} = \text{constante}$	$10^{-12}$
Permeabilidad relativa del gas	Yoshimi y Osterberg (1963) $k_{rg} = \left( 1 - \frac{S_1}{S_1^r} \right)^a$	a = 3.0
Tortuosidad al vapor	Simunek y Suarez (1994) $\tau_v = \frac{\theta_1^{7/3}}{\phi^2}$	-
Grado saturación	Van Genuchten (1980) $S_1 = S_1^r + \left( \frac{S_1^s - S_1^r}{\left( 1 + (a \cdot (P_g - P_1))^{1/(1-b)} \right)^b} \right)$	a = 0.2 b = 0.29

TABLA 7.7. Funciones y parámetros de permeabilidad y grado de saturación

### Condiciones iniciales y de contorno

En el modelo se considera que el medio poroso está inicialmente en condiciones no saturadas, lo que implica que el flujo estará gobernado por el gradiente de succión producido entre la entrada de agua y la humedad del medio. El contenido de humedad inicial es del 30 %. Para este contenido inicial de agua, la presión inicial del líquido es de 431 kPa para todos los nudos del sistema, con una presión inicial de gas de  $10^5$  Pa y temperatura de 20 °C.

Se ha representado un corte vertical suficientemente largo con el fin de evitar que el contorno inferior influyese en el flujo en la zona de la barrera.

En cuanto a las condiciones de contorno, a través del nudo 1 (contorno superior) es posible la salida del gas, fijando la presión del mismo a 1 atm.

La presión de líquido en el contorno superior de la barrera (nudo 1) se ha fijado a 1 atm también, asegurando así la entrada de agua. Esto supone imponer la condición de saturación total en la superficie.

A diferencia del modelo de flujo monofásico explicado anteriormente, no se ha considerado la entrada del caudal de agua calculado con el modelo hidrológico ya que al tratarse de un modelo de flujo multifásico que considera procesos de evaporación y se traduce en una menor entrada de agua. De este modo se ha considerado la situación más conservadora, en la que se supone saturación total en la superficie.

### **Resultados**

En las Figuras siguientes se muestran los resultados obtenidos. Las Figuras 7.12 y 7.13 muestran las distribuciones espaciales del grado de saturación considerando dos valores diferentes de conductividad hidráulica ( $10^{-7}$  y  $10^{-9}$  m/s).

Se puede observar que para un valor de permeabilidad del orden de  $10^{-7}$  m/s, el frente de saturación atravesó la barrera transcurridos 2 años desde el inicio del modelo saturándose la misma, mientras que para valores de conductividad hidráulica del orden de  $10^{-9}$  m/s la barrera no se ha saturado transcurridos los 10 años de modelo.

De acuerdo con los datos experimentales disponibles, se estima que la permeabilidad va a oscilar entre esos valores, donde el valor menor corresponde al valor obtenido en laboratorio, bajo condiciones de compactación mayores de las que probablemente se lleguen a conseguir en un vertedero real, ya que cuanto mayor sea la compactación del terreno mayor va a ser el costo de la misma.

En la Figura 7.13 se observa un grado de saturación inicial entorno al 55%. En el contorno por donde tiene lugar la entrada de agua se observa un aumento gradual del grado de saturación más acusado en los primeros tiempos y a medida que el frente alcanza la barrera. Transcurridos unos 5 años, la pendiente de la curva es menor. A partir de los 5 años la pendiente no cambia lo cual indica que se ha alcanzado un estado estacionario obteniéndose un valor similar del grado de saturación al conseguido a los 5 años.

En la Figura 7.14 se puede observar la comparación de la distribución espacial del grado de saturación al cabo de 10 años del modelo para diferentes valores de la conductividad hidráulica. Se observa claramente como para valores más altos de permeabilidad ( $\sim 10^{-7}$  m/s) el grado de saturación alcanza el valor 1 mientras que para valores más pequeños ( $\sim 10^{-9}$  m/s) no llega a saturarse transcurrido el mismo tiempo.

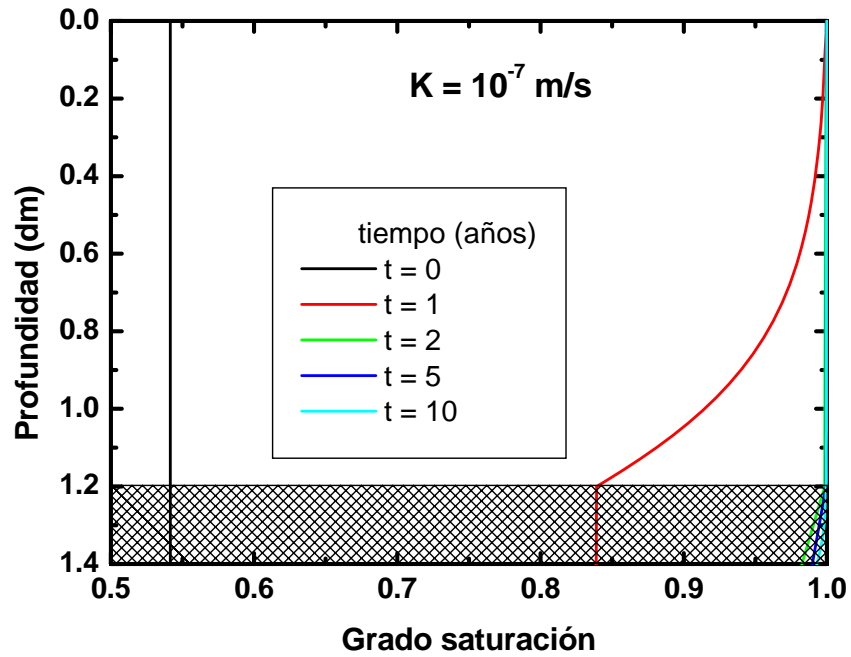


FIGURA 7.12. Distribución espacial del grado de saturación a diferentes tiempos de modelo para una permeabilidad de  $10^{-7}$  m/s.

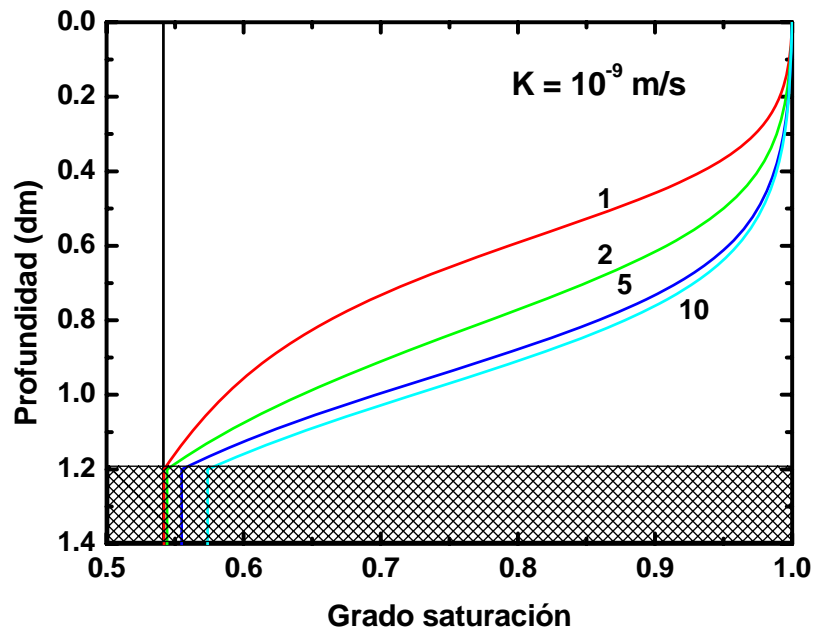


FIGURA 7.13. Distribución espacial del grado de saturación a diferentes tiempos de modelo para una permeabilidad de  $10^{-9}$  m/s

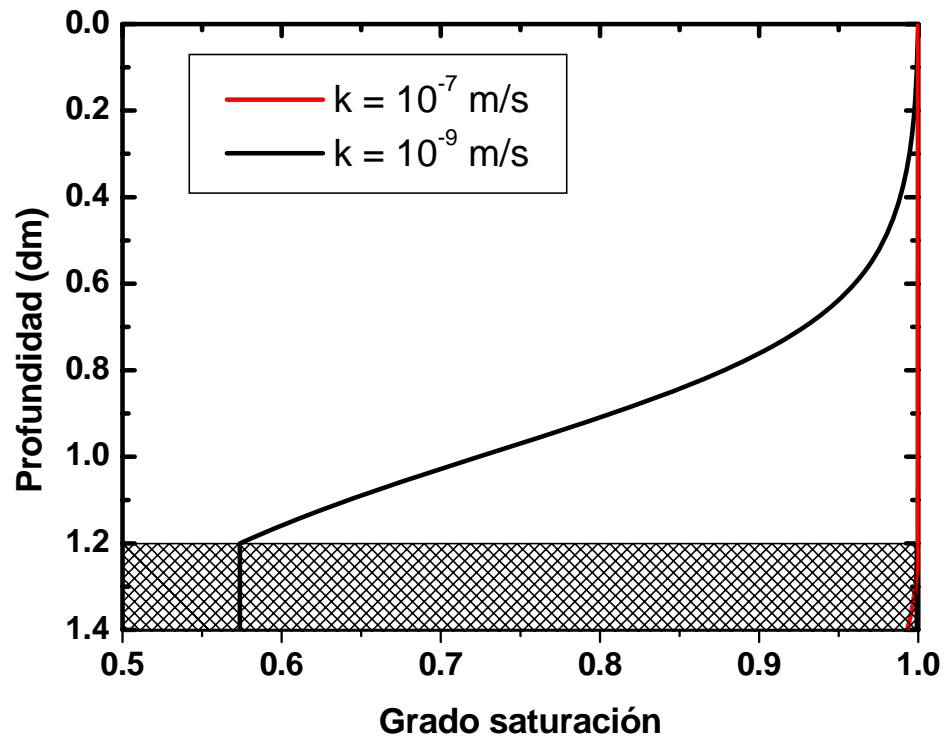


FIGURA 7.14. Comparación del frente de saturación para los distintos valores de conductividad hidráulica.

### 7.1.2.2.3 Modelo bidimensional multifásico no isoterma

#### Geometría

Para el modelo bidimensional se ha construido una malla de elementos finitos cuadrangulares compuesta por 570 nudos y 522 elementos, de los cuales 152 elementos corresponden al vertedero y 370 forman la barrera geoquímica.

Al igual que para el modelo anterior, el cálculo del intervalo de tiempo se realiza automáticamente, ya que el código con el que se ha simulado el modelo ha sido FADES-CORE que tiene incorporado un algoritmo automático de generación de intervalos de tiempo, como ya se explicó anteriormente.

El tiempo cubierto por el modelo ha sido de 10 años y al igual que para el modelo unidimensional, se ha supuesto un espesor de la barrera de 1.20 m.

El esquema de barrera mostrado en la Figura 7.15 reproduce el modelo 2D de la barrera que se ha modelizado. En ella, se destaca la existencia de un dren que favorecerá la evacuación del agua que atraviesa la capa de la barrera. La barrera



posee cierta pendiente para favorecer por gravedad el flujo subhorizontal y la escorrentía superficial.

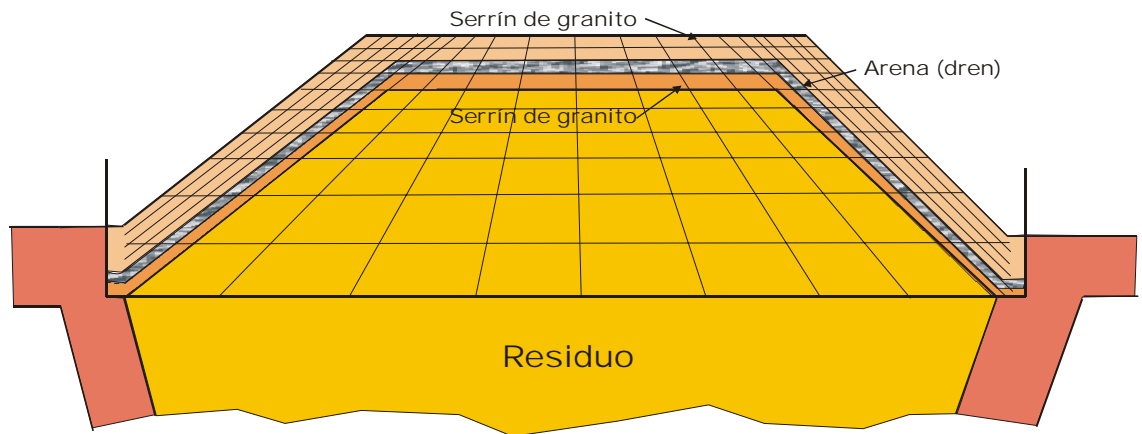


FIGURA 7.15. Esquema del vertedero con la barrera.

### Parámetros

Las características del material de la barrera y del vertedero han sido las mismas que las consideradas en los dos modelos anteriormente descritos. Los parámetros considerados son los descritos en las tablas anteriores (ver tablas 7.5, 7.6 y 7.7).

### Condiciones iniciales y de contorno

Las condiciones iniciales son las mismas que se han considerado para el modelo unidimensional, es decir, Presión del líquido de 431 kPa; presión de gas igual a la presión atmosférica y temperatura de 20°C. El valor de la conductividad hidráulica empleada en el modelo es de  $10^{-9}$  m/s.

En cuanto a las condiciones de contorno, la presión de líquido en el contorno superior de la barrera se ha fijado a 1 atm ( $10^5$  Pa), lo que supone anular la succión inicial, es decir imponer condiciones de saturación total en dicho contorno. La presión de gas se ha fijado también a 1 atm y en los nudos que representan el dren.

Se ha fijado la temperatura en 70°C en todos los nudos que representan el vertedero simulando así las elevadas temperaturas que se pueden llegar a alcanzarse en el interior a lo largo del tiempo como resultado de las reacciones de descomposición de la materia orgánica y fermentación.

La Figura 7.16 representa un esquema del modelo, así como las condiciones iniciales y de contorno de la barrera.

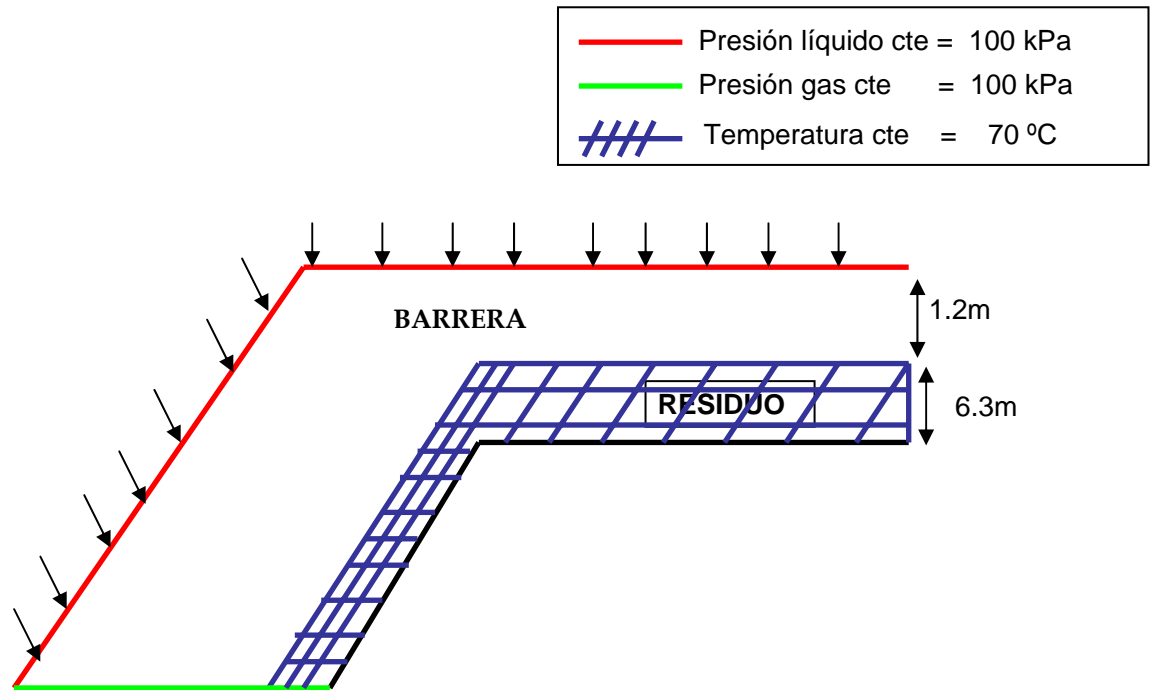


FIGURA 7.16. Esquema del vertedero con la barrera y las condiciones de contorno.

### Resultados

Las siguientes figuras (Figs 7.17 a 7.32) se muestran los resultados obtenidos del modelo transcurridos 1, 3, 5 y 10 años, respectivamente. Se muestran los resultados obtenidos para la presión del líquido, la presión de gas, temperatura y grado de saturación.

Se puede observar que transcurrido un año de la modelización, el sistema alcanzó una temperatura de 67°C en la zona próxima a la superficie, temperatura próxima a la que se había fijado en los nudos correspondientes a la basura para así simular la descomposición de la materia orgánica. Hecho no realista, ya que generalmente en los vertederos se observa la emisión de distintos gases (procedentes de la descomposición de la materia orgánica), de tal forma que el calor se difunde rápidamente a la atmósfera, por lo que se ha de fijar la temperatura en la superficie de la barrera (ver análisis de sensibilidad; figuras 7.100 a 7.104).

Según va transcurriendo el tiempo, la temperatura sigue aumentando en la barrera, produciendo un aumento en la presión del gas y la evaporación cada

vez es mayor, de modo que el grado de saturación a lo largo de la barrera va disminuyendo hasta alcanzar valores en esta zona del orden del 72%.

En las figuras que representan la temperatura se observa una disminución de la misma en los nudos que simulan el dren debido a que por esta zona está fija la presión de líquido y de gas de modo que sale agua, con ella el calor y, por consiguiente, tiene lugar un descenso de la temperatura.

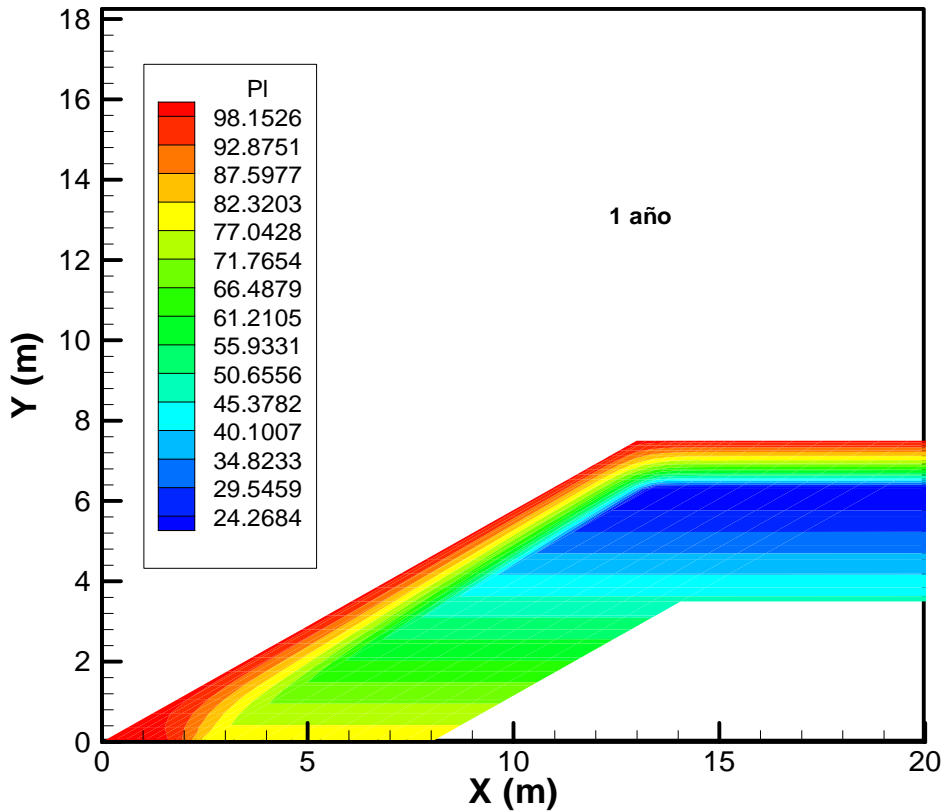


FIGURA 7.17 Distribución espacial de la presión del líquido (kPa) transcurrido 1 año

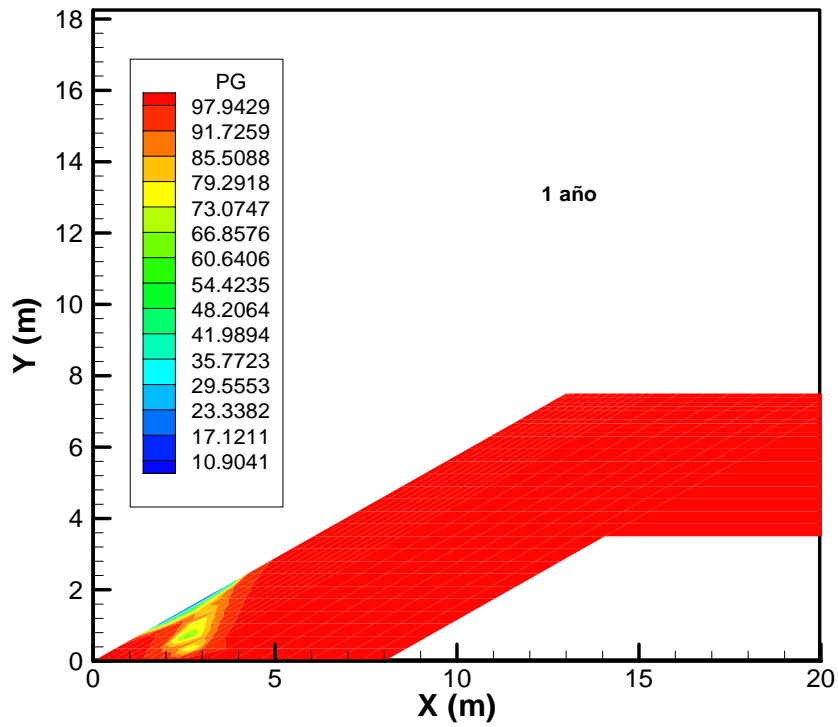


FIGURA 7.18 Distribución espacial de la presión de gas (kPa) transcurrido 1 año

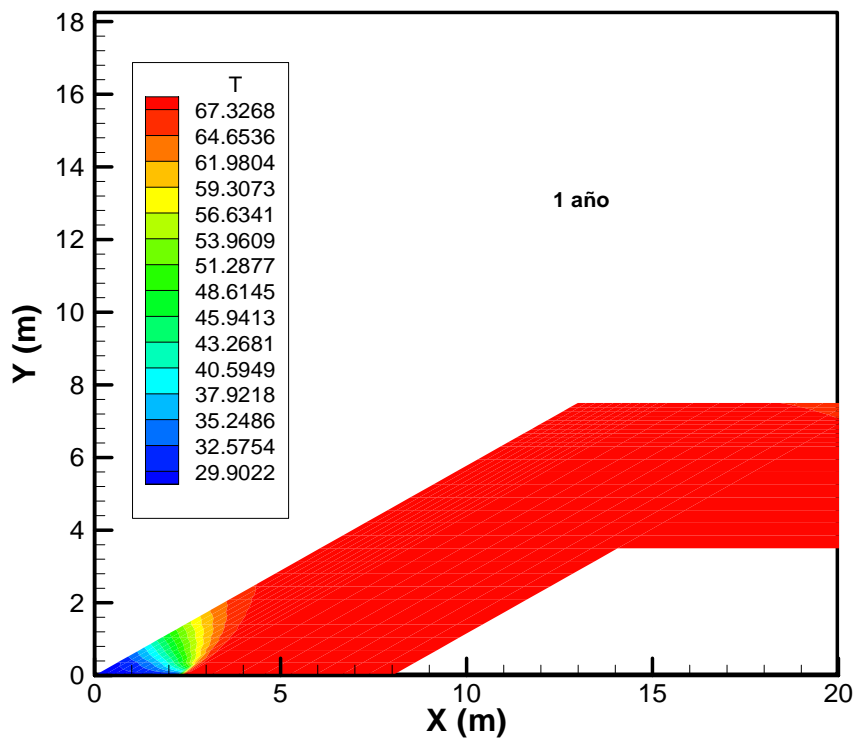


FIGURA 7.19 Distribución espacial de la temperatura (°C) transcurridos 1 año

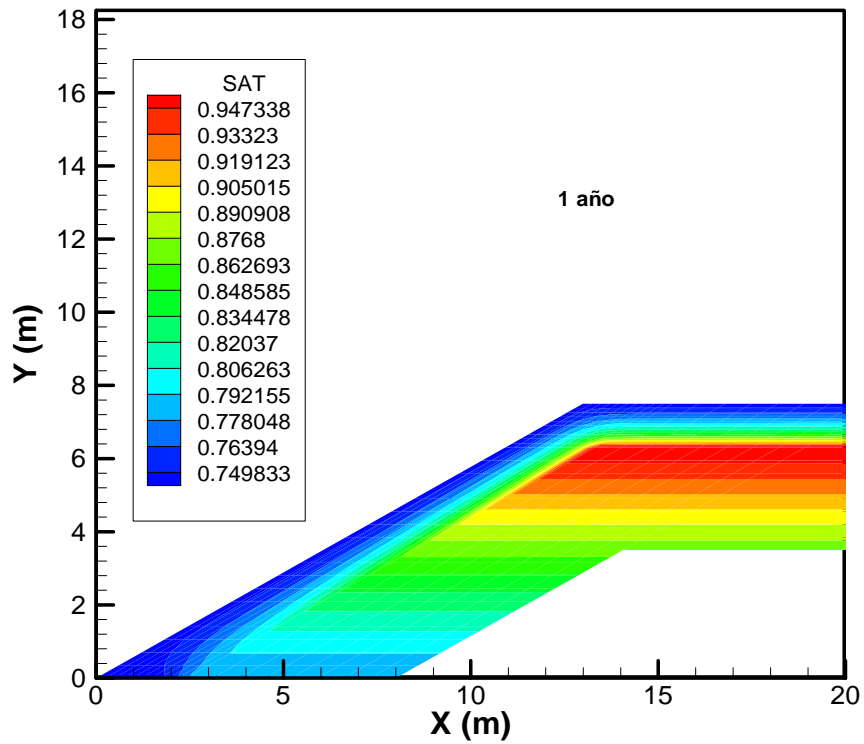


FIGURA 7.20 Distribución espacial del grado de saturación (%) transcurrido 1 año

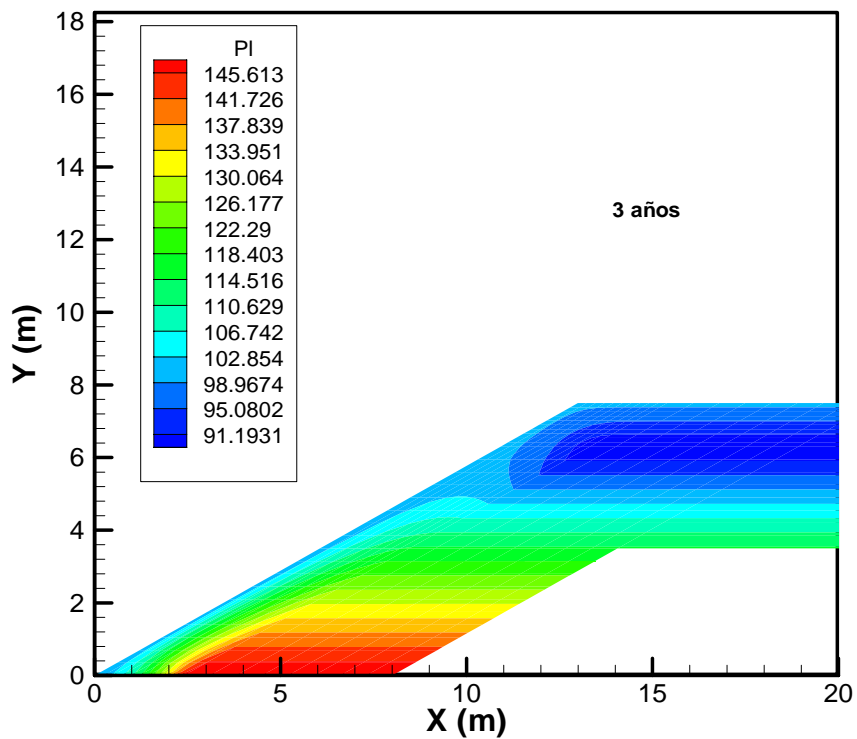


FIGURA 7.21 Distribución espacial de la presión del líquido (kPa) transcurridos 3 años

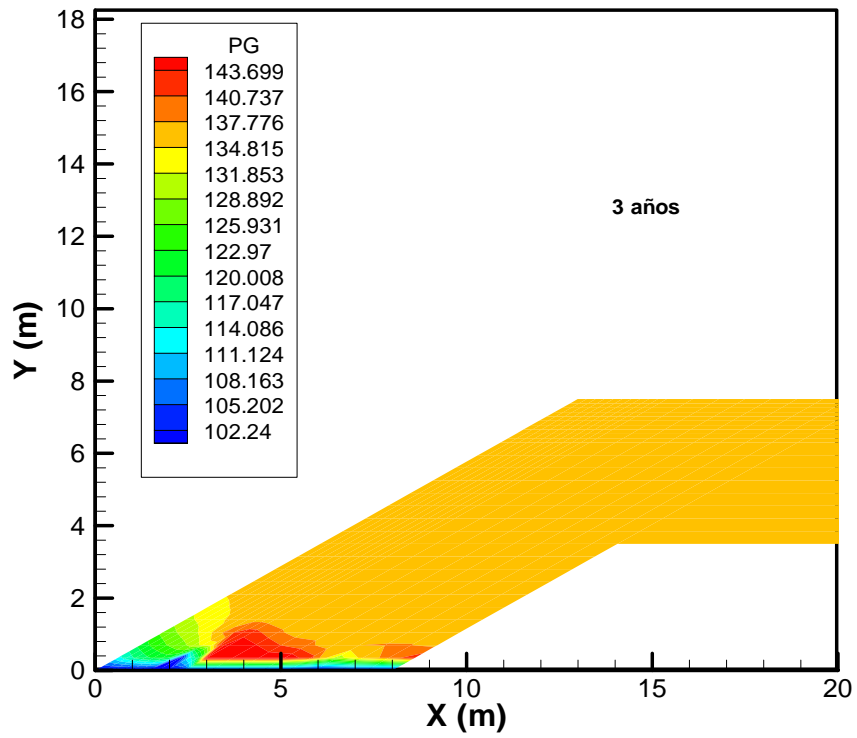


FIGURA 7.22 Distribución espacial de la presión de gas (kPa) transcurridos 3 años

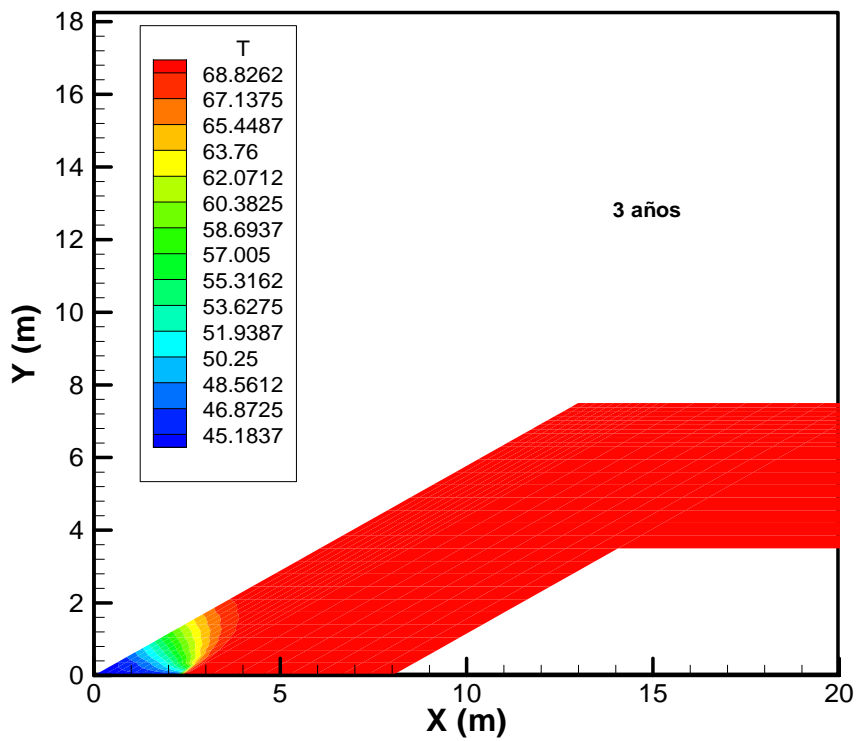


FIGURA 7.23 Distribución espacial de la temperatura (°C) transcurridos 3 años

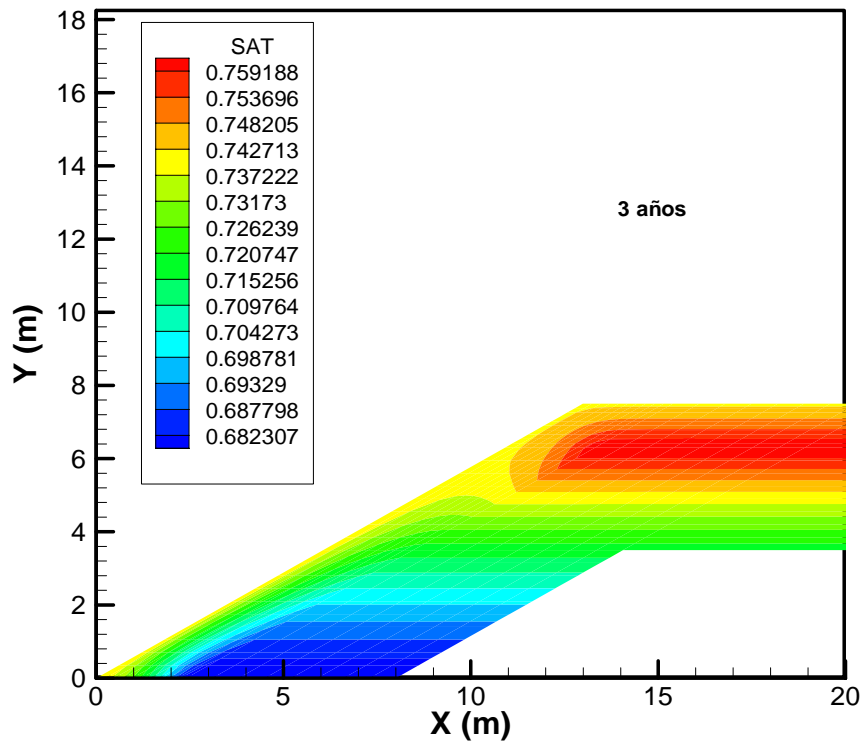


FIGURA 7.24 Distribución espacial del grado de saturación (%) transcurridos 3 años

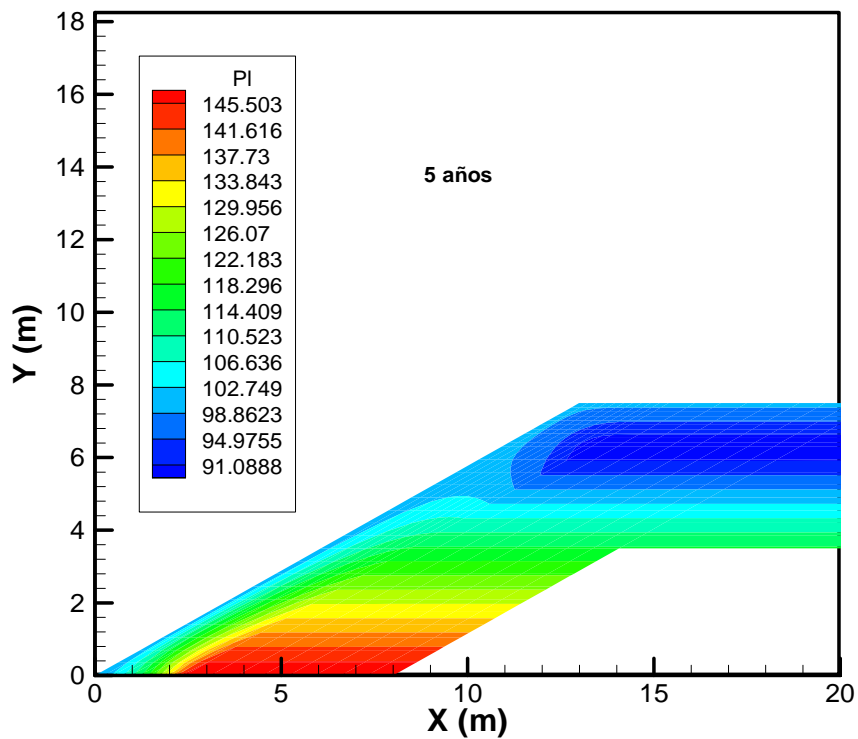


FIGURA 7.25 Distribución espacial de la presión del líquido (kPa) transcurridos 5 años

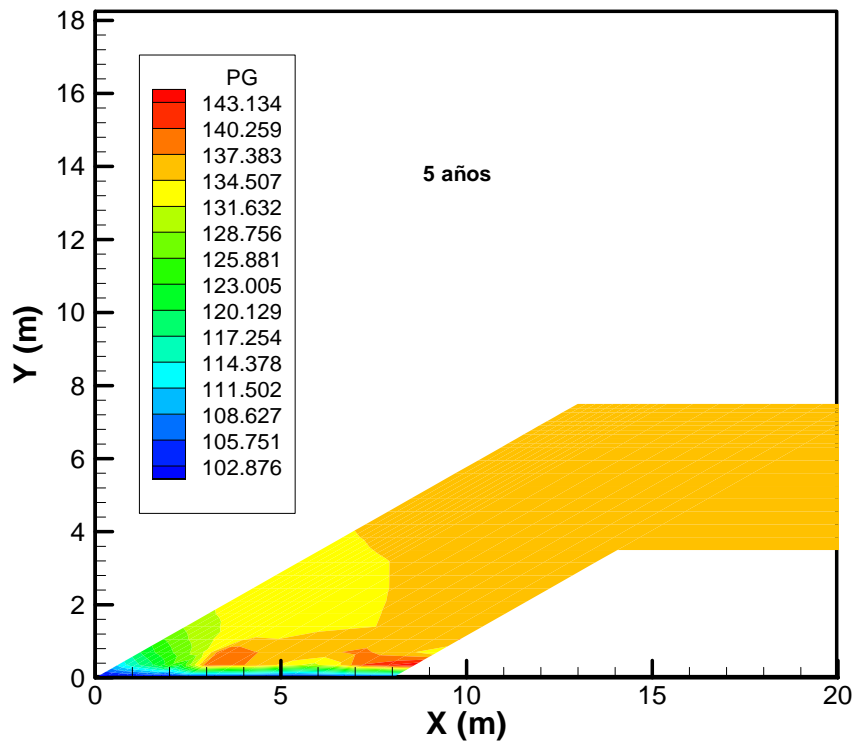


FIGURA 7.26 Distribución espacial de la presión de gas (kPa) transcurridos 5 años

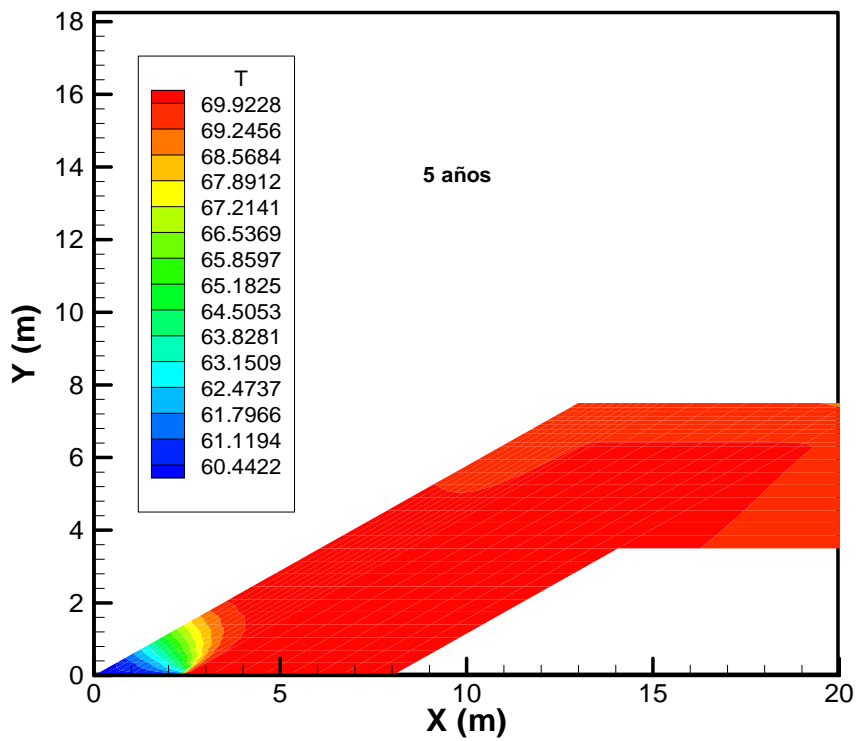


FIGURA 7.27 Distribución espacial de la temperatura (°C) transcurridos 5 años



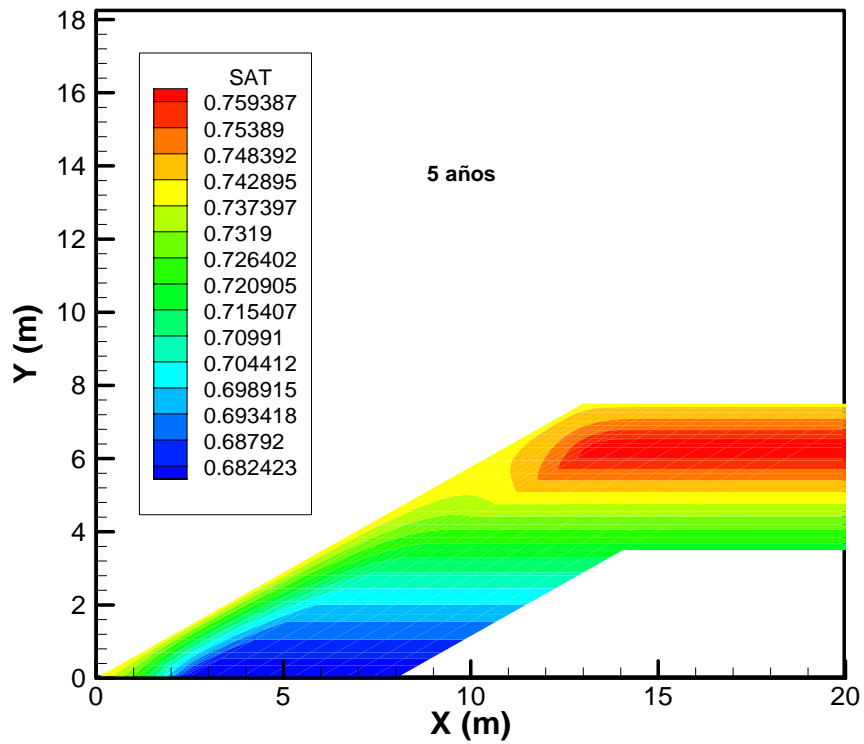


FIGURA 7.28 Distribución espacial del grado de saturación (%) transcurridos 5 años

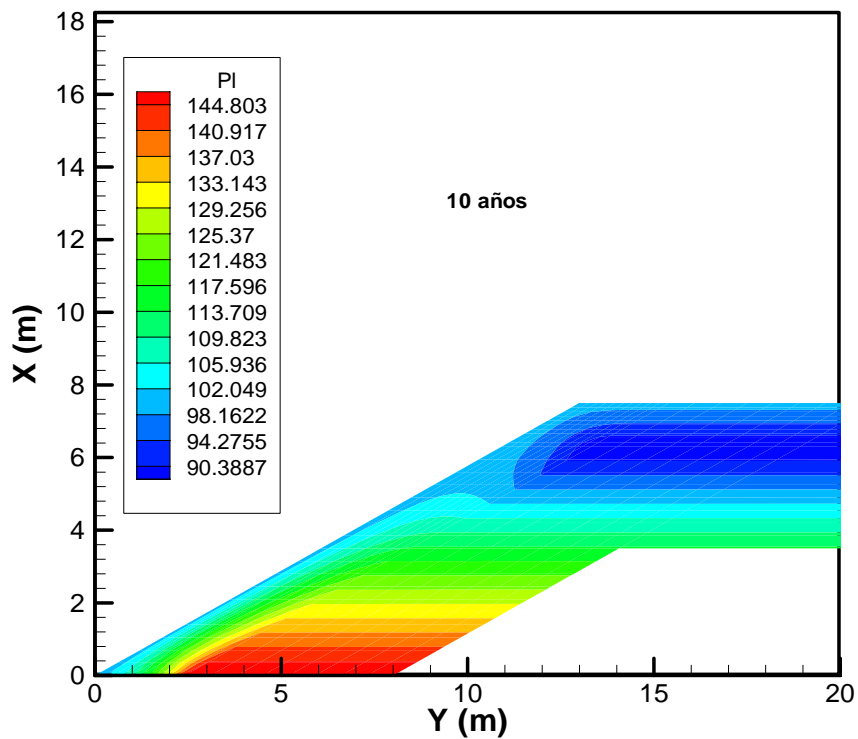


FIGURA 729 Distribución espacial de la presión del líquido (kPa) transcurridos 10 años

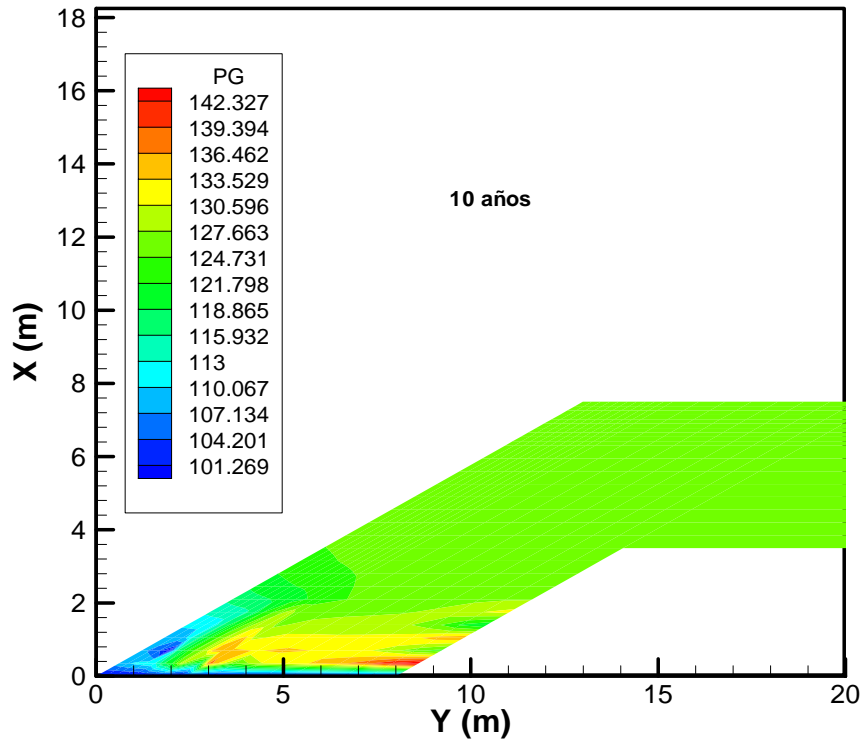


FIGURA 7.30 Distribución espacial de la presión de gas (kPa) transcurridos 10 años

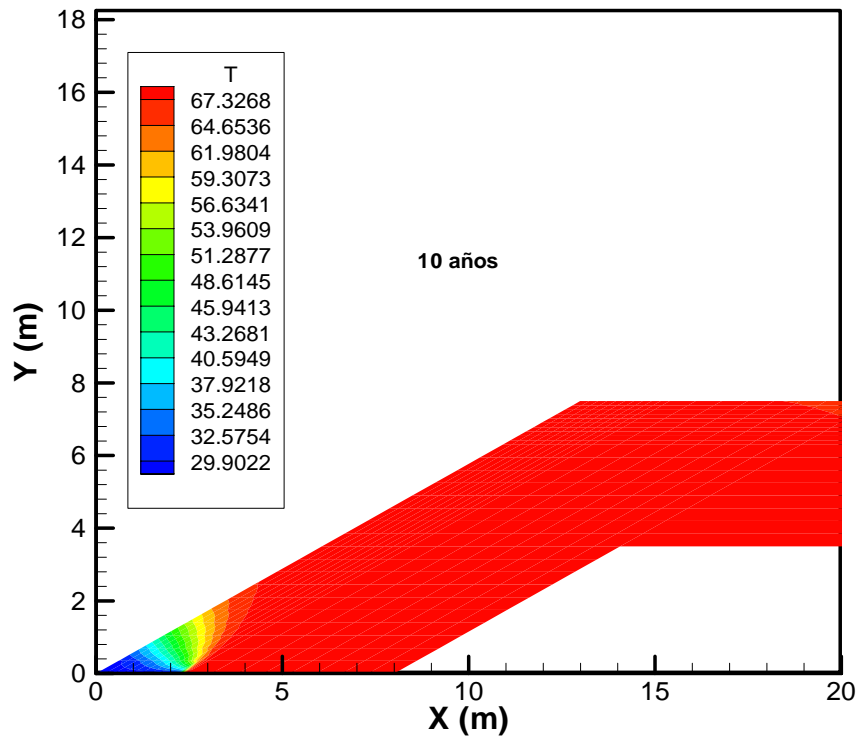


FIGURA 7.31 Distribución espacial de la temperatura (°C) transcurridos 10 años

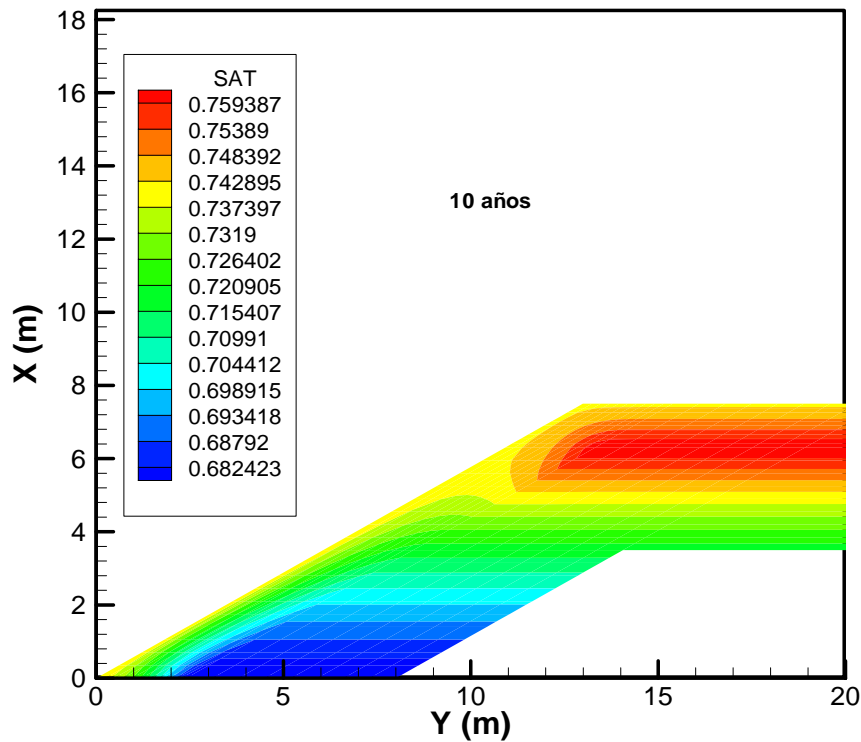


FIGURA 7.32 Distribución espacial del grado de saturación (%) transcurridos 10 años

### 7.1.2.3 Modelo geoquímico

#### Datos y parámetros

El sistema químico se define a través de especies acuosas, minerales y gases. La forma de identificar a las especies primarias y secundarias está basada en la metodología ampliamente descrita en la bibliografía (ver p. ej, Steefel, 1993).

El sistema se puede definir dividiéndolo en zonas con distintas disoluciones (o “aguas”) iniciales. Las zonas se pueden definir también para la composición química del agua que atraviesa un contorno o para el flujo de agua que forma parte de una recarga areal. Se han definido dos zonas, una correspondiente a la barrera y otra al residuo.

Con el propósito de calcular las concentraciones iniciales de las especies primarias y secundarias el código permite usar diferentes restricciones: en la concentración total, en la actividad fija de una especie, igualando la concentración de otras especies eléctricamente neutras y equilibrando con un mineral o con un gas.

La inicialización de las características químicas del sistema se establece mediante la asignación, a cada nudo de la malla de elementos finitos, de un tipo de agua inicial, zona de mineral, zona de gas, zona de intercambio y zona de adsorción, si las hubiera. De este modo se distingue entre condiciones iniciales de flujo y transporte y condiciones del sistema químico.

Para establecer las condiciones de contorno se consideran únicamente las concentraciones de las especies en la fase acuosa. Al igual que en las condiciones iniciales, las propiedades químicas del agua de contorno se asignan mediante la definición de un tipo de agua de contorno, o un tipo de agua de recarga en cada nudo del contorno.

El sistema que se va a modelizar está formado por un agua inicial asignada a los nudos de la barrera y del vertedero y un agua de contorno.

A la hora de considerar el agua de contorno en el sistema, se barajó la posibilidad de tomar como tal el agua destilada, pero la existencia de datos publicados sobre valores del agua de la lluvia en la región (Vázquez et al., 2003) hizo reconsiderar la decisión, ya que al conocer la composición de la misma en la zona de O Porriño, obtenida a través de una interpolación de los datos existentes en la bibliografía, se observó que la concentración de las distintas componentes del agua de lluvia tiene valores más elevados que la composición química del agua destilada (Figura 7.33).

Previamente se ha realizado una especiación del agua inicial correspondiente a la composición de la barrera de serrín de granito con el programa EQ3 (Wolery, 1992) con el fin de seleccionar las especies secundarias que entrarán a formar parte de los cálculos. Se ha realizado también la especiación acuosa para el agua de contorno, que es el agua de lluvia correspondiente a la comarca de Porriño. Para ello se ha equilibrado el bicarbonato con la presión de  $\text{CO}_{2(g)}$  correspondiente a la presión atmosférica ( $3.16 \cdot 10^{-4}$  mol/l). Se ha considerado un valor de pH de 5.5, a diferencia del valor medido en torno a 6.8 (Vázquez et al., 2003). Esta medida de pH medida tan elevada puede ser debida a la concentración de iones  $\text{NH}_4^+$  que contiene el agua de la lluvia, dando lugar a un pH más elevado.

Al no disponer de datos sobre la composición química de elementos tales como el hierro, molibdeno, silicio, y níquel se ha supuesto una concentración muy baja para ellos, del orden de  $10^{-10}$  mol/l para el  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{SiO}_{2(aq)}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ , y de  $10^{-15}$  mol/L para el Fe.

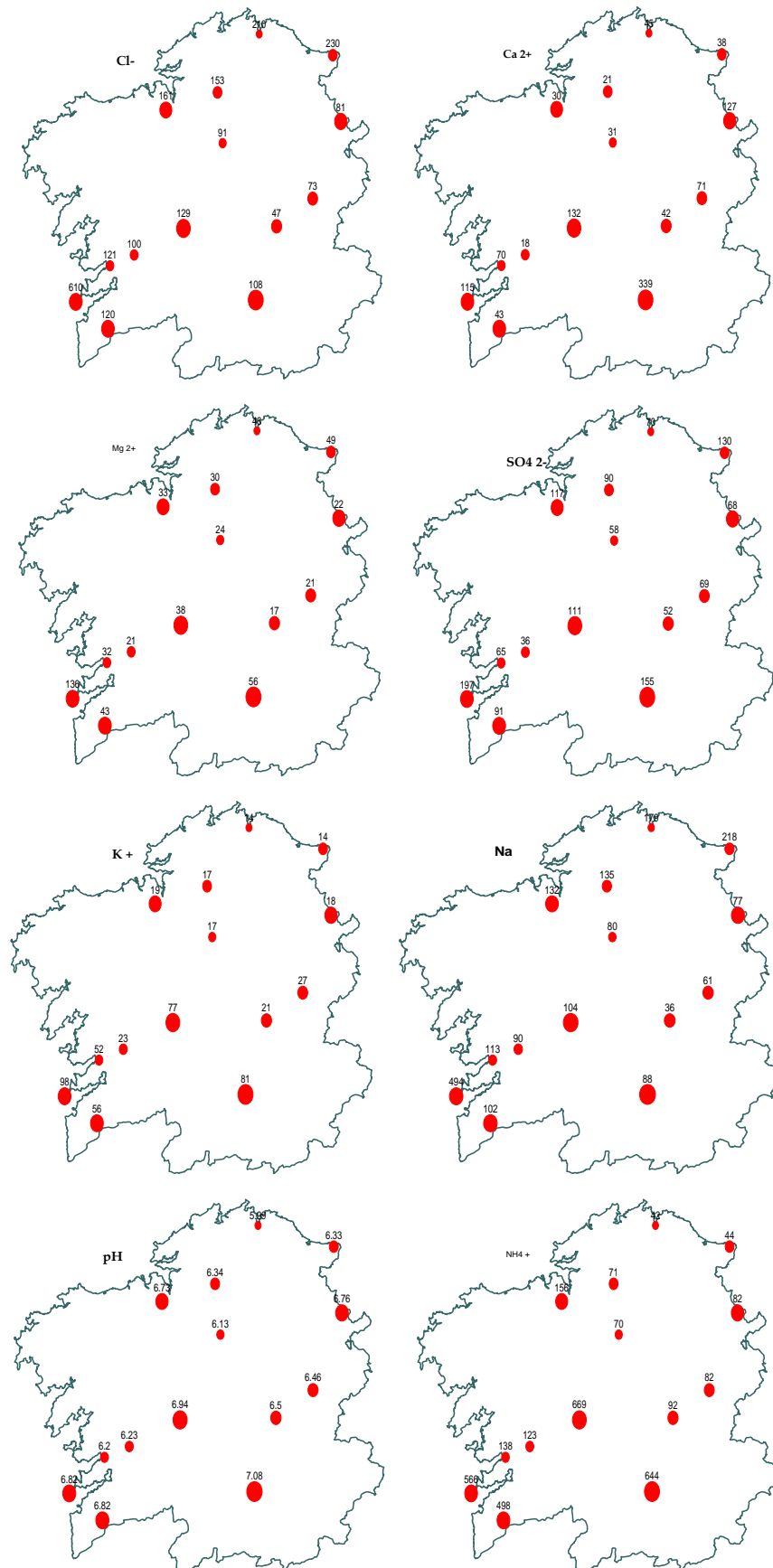


FIGURA 7.33. Composición del agua de lluvia ( $\mu\text{eq/L}$ ) en distintos puntos de Galicia (Vázquez et al. 2003)

La Tabla 7.8 resume la composición química del agua inicial del serrín de granito. Dicha composición ha sido determinada a través de los ensayos de lixiviación. La composición química del bicarbonato se ha calculado suponiendo que se encuentra en equilibrio con calcita. Así mismo la concentración de hierro también ha sido calculada suponiendo equilibrio con la fase sólida de hierro  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . La tabla 7.9 muestra los índices de saturación de los diferentes minerales presentes en el agua inicial y en el agua de la lluvia.

Especie	Composición agua inicial	Composición agua de lluvia
$\text{Cl}^-$	$4.67 \cdot 10^{-4}$	$8.25 \cdot 10^{-5}$
$\text{SO}_4^{2-}$	$1.26 \cdot 10^{-4}$	$5.33 \cdot 10^{-5}$
$\text{HCO}_3^-$	$3.06 \cdot 10^{-5}$	$1.23 \cdot 10^{-5}$
$\text{SiO}_2$	$2.00 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-10}$
$\text{Ca}^{2+}$	$3.86 \cdot 10^{-4}$	$8.77 \cdot 10^{-5}$
$\text{Mg}^{2+}$	$2.39 \cdot 10^{-6}$	$1.99 \cdot 10^{-5}$
$\text{Na}^+$	$1.45 \cdot 10^{-3}$	$7.02 \cdot 10^{-5}$
$\text{K}^+$	$7.30 \cdot 10^{-5}$	$1.79 \cdot 10^{-5}$
$\text{Fe}^{+2}$	$3.86 \cdot 10^{-4}$	$1.00 \cdot 10^{-15}$
$\text{Ni}^{+2}$	$0.17 \cdot 10^{-7}$	$1.00 \cdot 10^{-10}$
$\text{MoO}_4^{2-}$	$0.30 \cdot 10^{-6}$	$1.00 \cdot 10^{-10}$
$\text{O}_{2(\text{aq})}$	$4.2 \cdot 10^{-75}$	$4.04 \cdot 10^{-32}$
pH	11.17	5.5
$E_H$ (V)	-0.49	+0.4
$P_{\text{CO}_2}$	$1.05 \cdot 10^{-9}$	$3.16 \cdot 10^{-4}$

TABLA 7.8. Composición química del agua intersticial del serrín de granito y del agua de lluvia (mol/L)

Especie	IS agua inicial	IS agua de lluvia
Dolomita-dis	-3.226	-13.52
Calcita	0	-6.27
Powellita	-2.266	-6.106
$\text{GR}_1(\text{CO}_3)$	-0.414	-81.068
$\text{Fe}(\text{OH})_2$ .	0	-18.18
$\text{Ni}(\text{OH})_2$ .	-0.941	-11.79
Millerita	4.658	-70.73
Mackinawita	1.821	-150.9
Brucita	-0.526	-10.04
$\text{NiCO}_3$	-8.53	-13.87

TABLA 7.9. Índices de saturación de los minerales presentes en el agua inicial y en el agua de la lluvia.

El sistema geoquímico seleccionado está formado por 14 especies primarias, 71 complejos acuosos, 11 minerales y dos gases. La Tabla 7.10 muestra un resumen del mismo.

HIDROQUÍMICA	
<b>Especies Primarias (14)</b>	H <sub>2</sub> O, H <sup>+</sup> , Ca <sup>+2</sup> , Mg <sup>+2</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SiO <sub>2(aq)</sub> , Fe <sup>+2</sup> , O <sub>2(aq)</sub> , Ni <sup>+2</sup> , MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
<b>Minerales (11)</b>	Calcita, Brucita, Greenrust, Fe(OH) <sub>2</sub> , Ni(OH) <sub>2</sub> , Powellita, NiCO <sub>3</sub> , Millerita, Dolomita-dis, Mackinawita, Cuarzo
<b>Gases (2)</b>	CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>

TABLA 7.10. Especies químicas del modelo hidroquímico

Las reacciones geoquímicas consideradas en la modelización han sido:

- Reacciones de complejación acuosa
- Reacciones de oxidación
- Reacciones de disolución/precipitación bajo equilibrio químico.

De acuerdo con la caracterización mineralógica, se ha considerado una fracción en volumen inicial de calcita, Fe(OH)<sub>2</sub>, Cuarzo permitiendo así la disolución de dicha fase mineral. Asimismo, para comprobar el efecto sobre un metal traza como el molibdeno, de acuerdo con lo observado en el capítulo 6, se ha supuesto la presencia inicial en los serrines de una pequeña cantidad de powellita. La tabla 7.11 muestra el % en volumen de los minerales presentes en el sistema basado en análisis normativos.

Mineral	Fracción en Volumen
Calcita	0.007
Fe(OH) <sub>2</sub>	0.004
Powellita	0.000001*
Cuarzo	0.112

TABLA 7.11. Fases minerales

\* El contenido inicial de powellita es especulativo y se usa solo para ver el comportamiento de este metal traza

## Resultados

En las siguientes Figuras se muestran los resultados obtenidos en la modelización realizada con CORE-DECAY. Se han representado las distribuciones espaciales en determinados tiempos y las evoluciones temporales

de las concentraciones de las especies, pH, Eh y minerales en nudos característicos.

Para dibujar las evoluciones temporales de las distintas especies se han seleccionado 4 nudos representativos de la barrera: nudo 95 (interfaz barrera/residuo); nudo 103 (próximo a la zona barrera/interfaz); nudo 260 (zona intermedia de la barrera; 3.8 m de la zona de hidratación); nudo 321 (próxima a la zona de hidratación).

### *Cloruro*

En la Figura 7.34 se observa cómo, para un mismo tiempo, la concentración de esta especie disminuye a medida que aumenta la profundidad, debido a que el frente de saturación va avanzando y diluyendo dicha especie. También se observa que tiende a un valor estacionario con el tiempo, pero que no ha sido alcanzado tras transcurrir 30 años de modelización. En la Figura 7.35, que representa la evolución temporal del cloruro, se puede observar que la concentración de esta especie es más elevada en los nudos más alejados de la entrada de agua durante los 10 primeros años del modelo y más baja en los nudos de la zona opuesta. Ello es debido a que todavía no ha llegado el frente de saturación a la zona próxima al vertedero.

El mismo comportamiento que se observa para el cloruro puede ser observado para las especies que no están implicadas directamente en las reacciones heterogéneas definidas en el modelo, por lo que sólo les afecta la dilución, como es el caso de: sodio, potasio y sulfato (Figuras 7.36, 7.37, 7.38, 7.39, 7.40 y 7.41). A pesar de que el comportamiento de estas especies sea muy similar al de una especie conservativa, no se pueden considerar como tales ya que su comportamiento está influenciado por la cinética de los minerales que condicionan su solubilidad. Hasta el momento, dada la dificultad del problema, no se ha considerado la cinética de dichos minerales, pero será tratado en trabajos posteriores como se indica en el capítulo de futuras líneas de investigación.



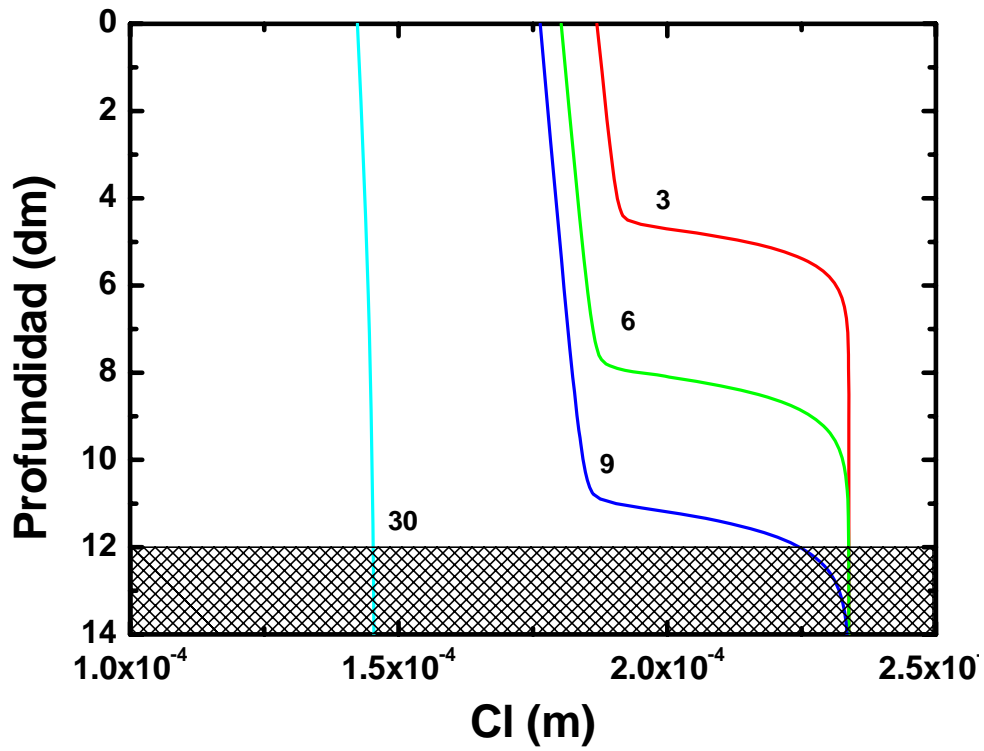


FIGURA 7.34. Distribución espacial del cloruro en la barrera para distintos tiempos (en años)

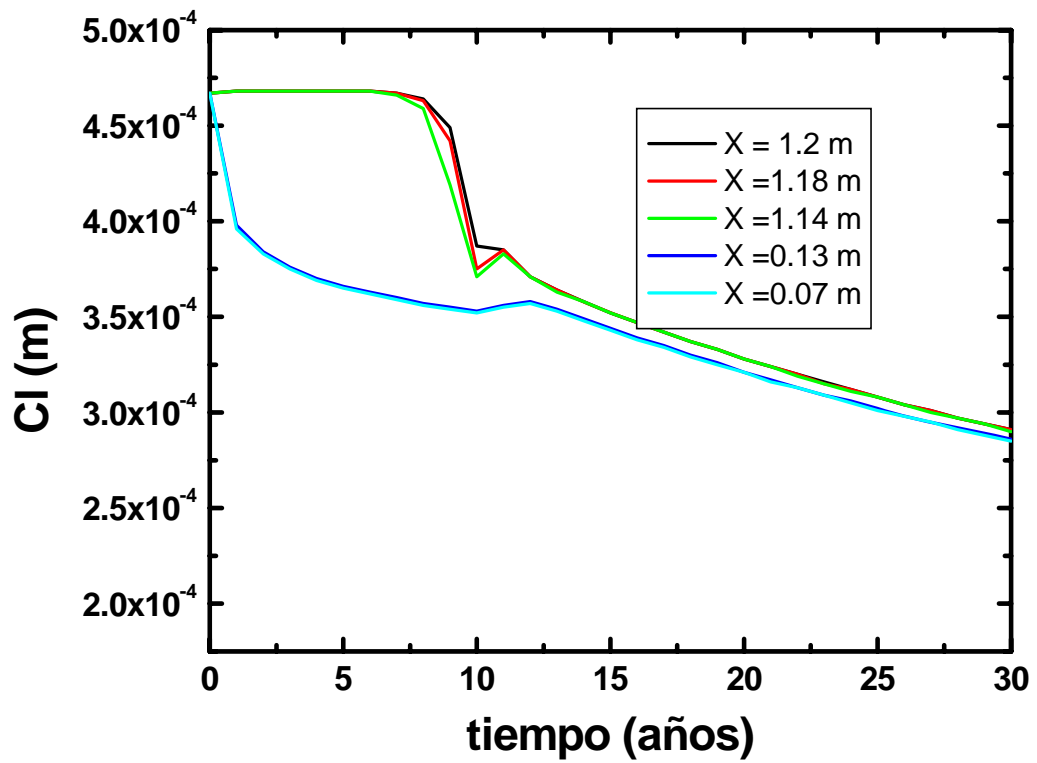


FIGURA 7.35. Evolución temporal del cloruro a diferentes distancias de la zona de hidratación.

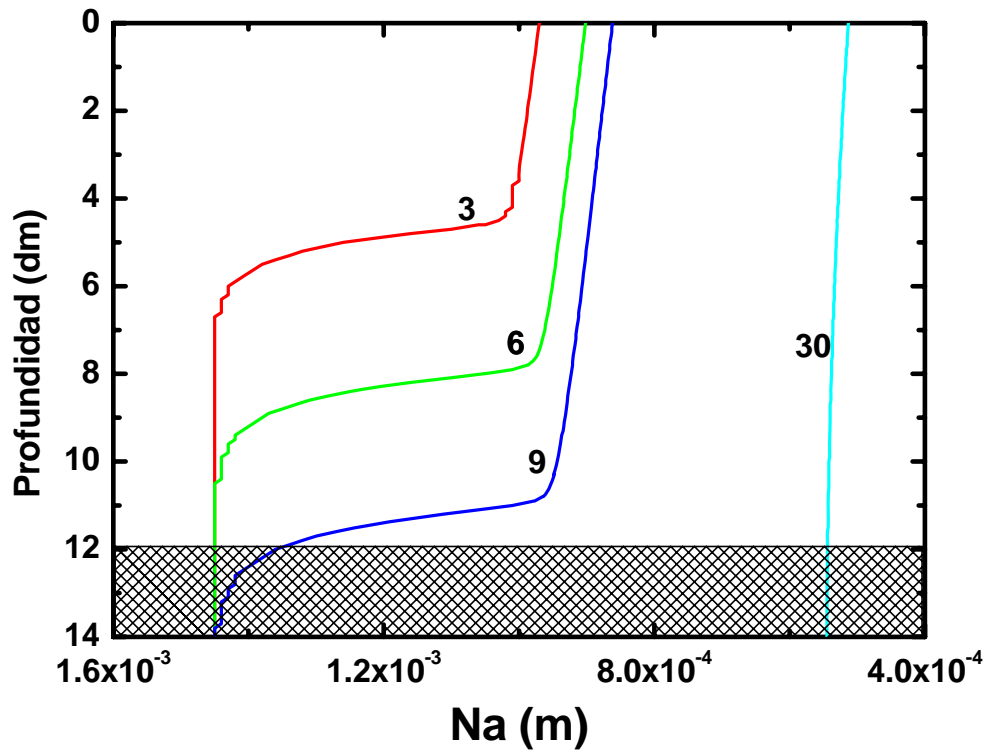


FIGURA 7.36. Distribución espacial del sodio en la barrera para distintos tiempos (en años)

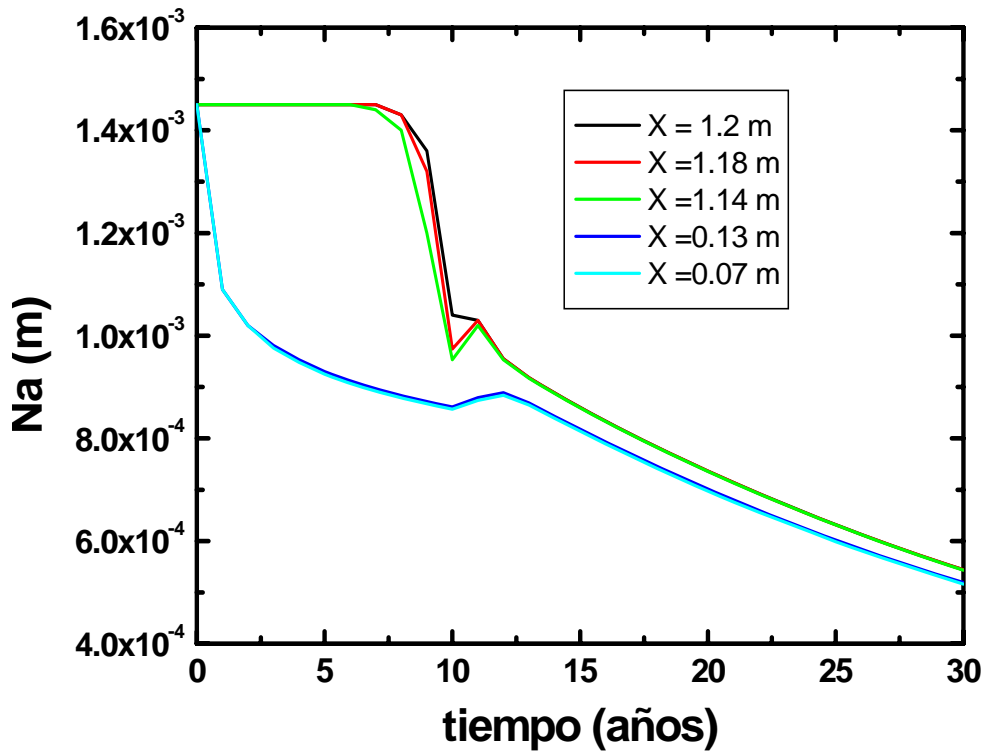


FIGURA 7.37. Evolución temporal del sodio a diferentes distancias de la zona de hidratación.

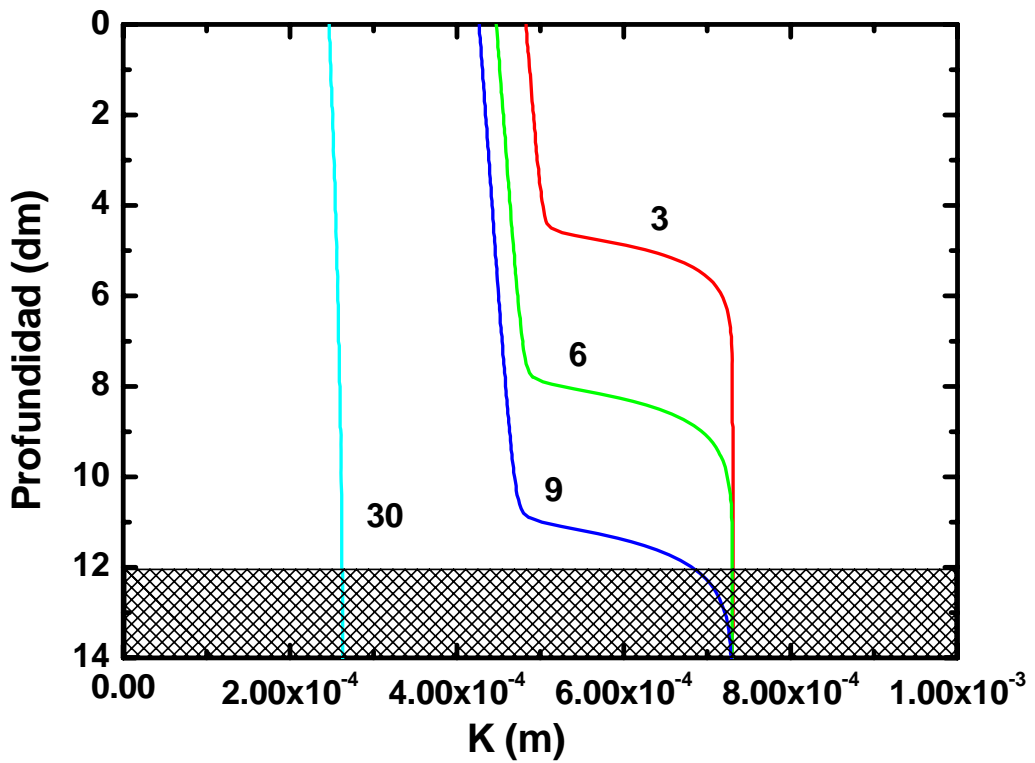


FIGURA 7.38. Distribución espacial del potasio en la barrera para distintos tiempos (en años)

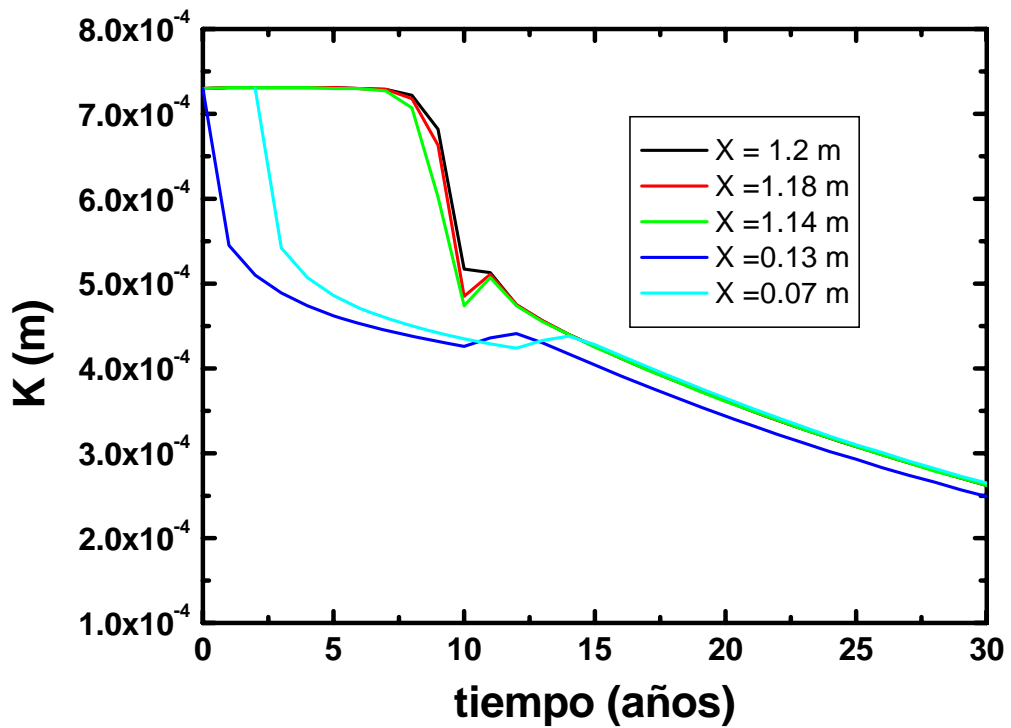


FIGURA 7.39. Evolución temporal del potasio a diferentes distancias de la zona de hidratación

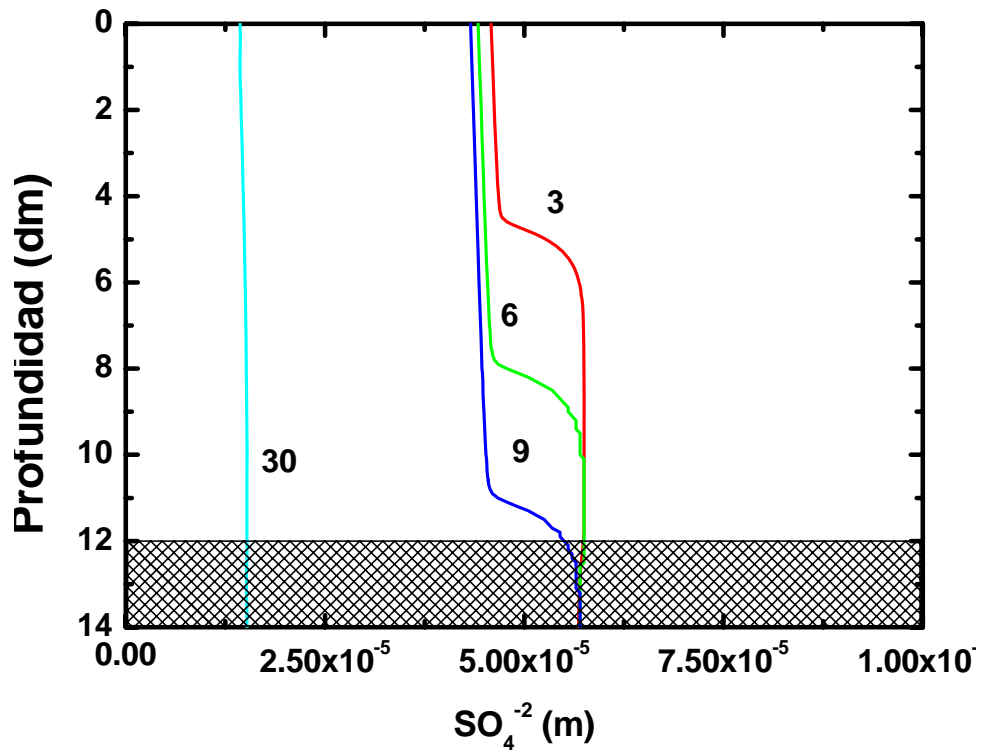


FIGURA 7.40. Distribución espacial del sulfato en la barrera para distintos tiempos (en años)

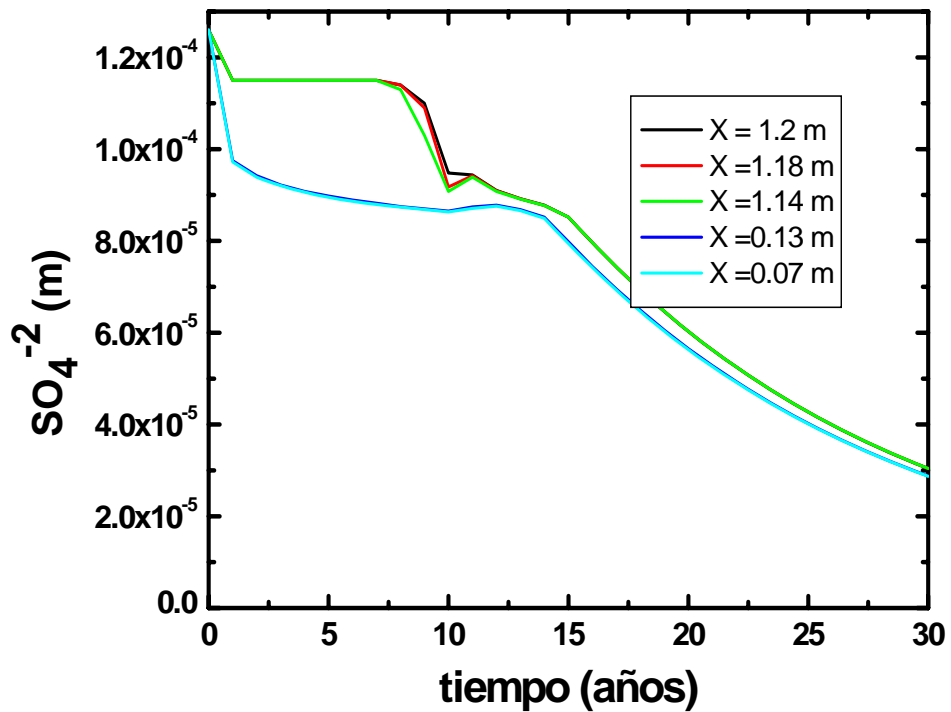


FIGURA 7.41. Evolución temporal del sulfato a diferentes distancias de la zona de hidratación

*Magnesio*

Las figuras 7.44 y 7.45 muestran la distribución espacial y temporal del magnesio en la barrea respectivamente. Para esta especie se observa un aumento en la concentración acuosa a pesar de la precipitación de la fase sólida de brucita (Figuras 7.42 y 7.43), debido a que la concentración del agua de la lluvia posee un contenido mayor en magnesio que el agua inicial de la barrera.

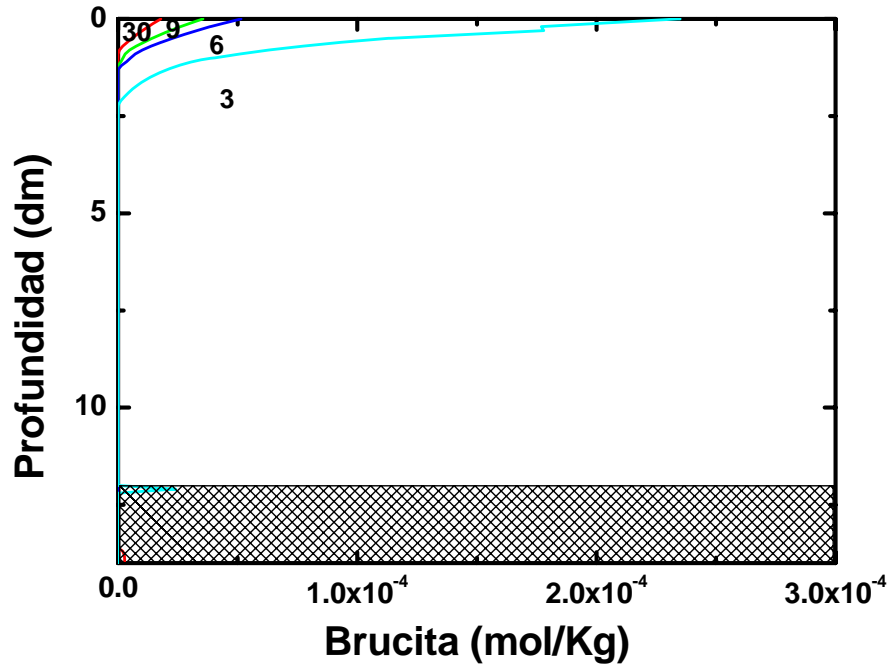


FIGURA 7.42. Distribución espacial de la brucita en la barrera para distintos tiempos (en años)

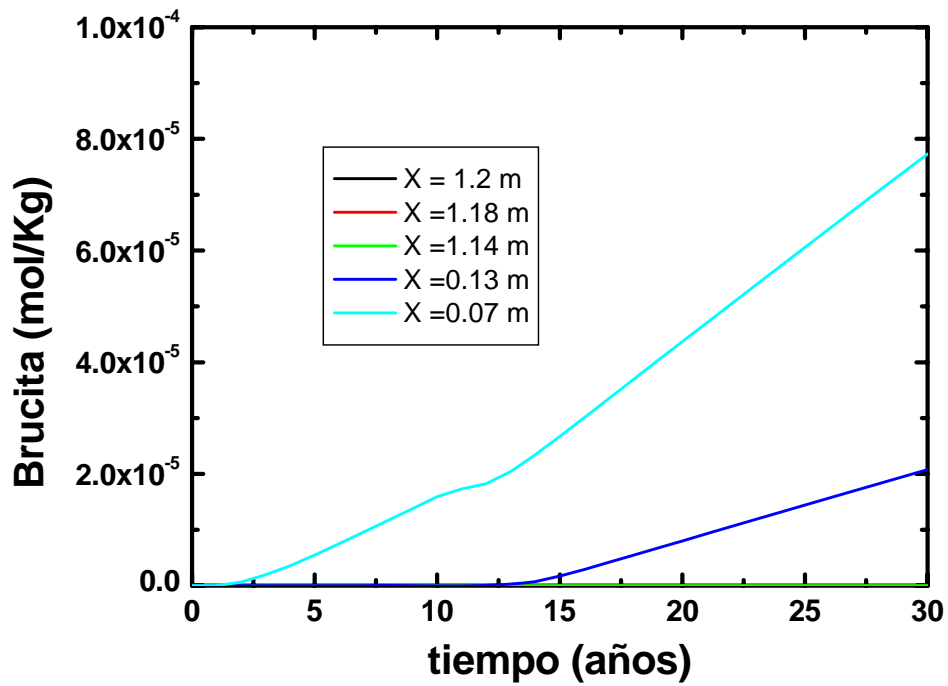


FIGURA 7.43. Evolución temporal de la brucita a diferentes distancias de la zona de hidratación.

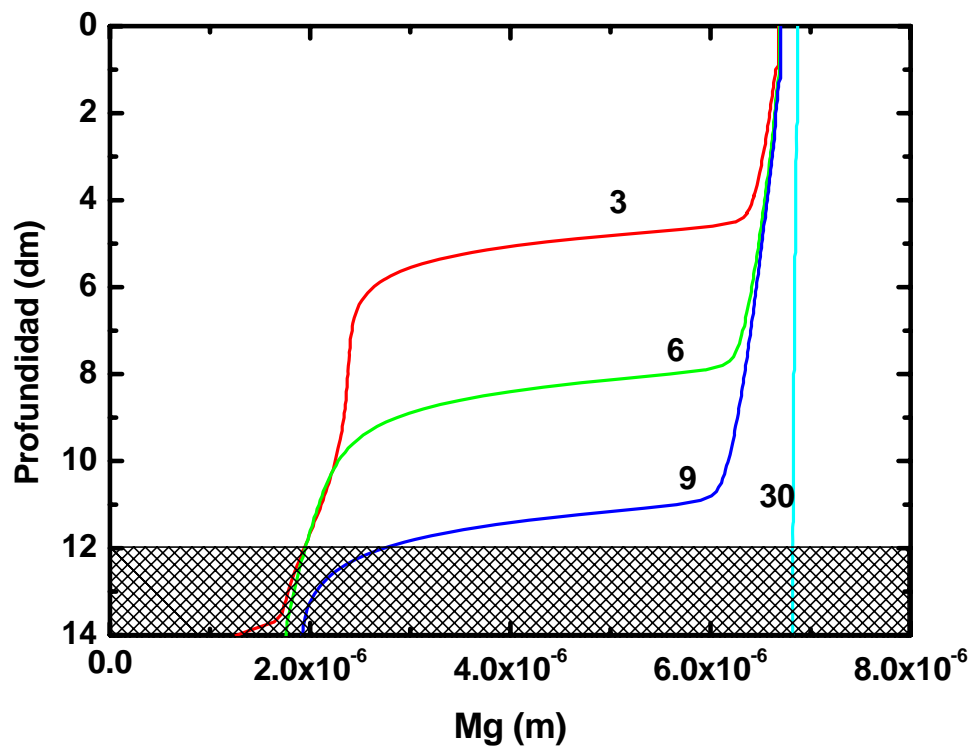


FIGURA 7.44. Distribución espacial del magnesio en la barrera para distintos tiempos (en años)

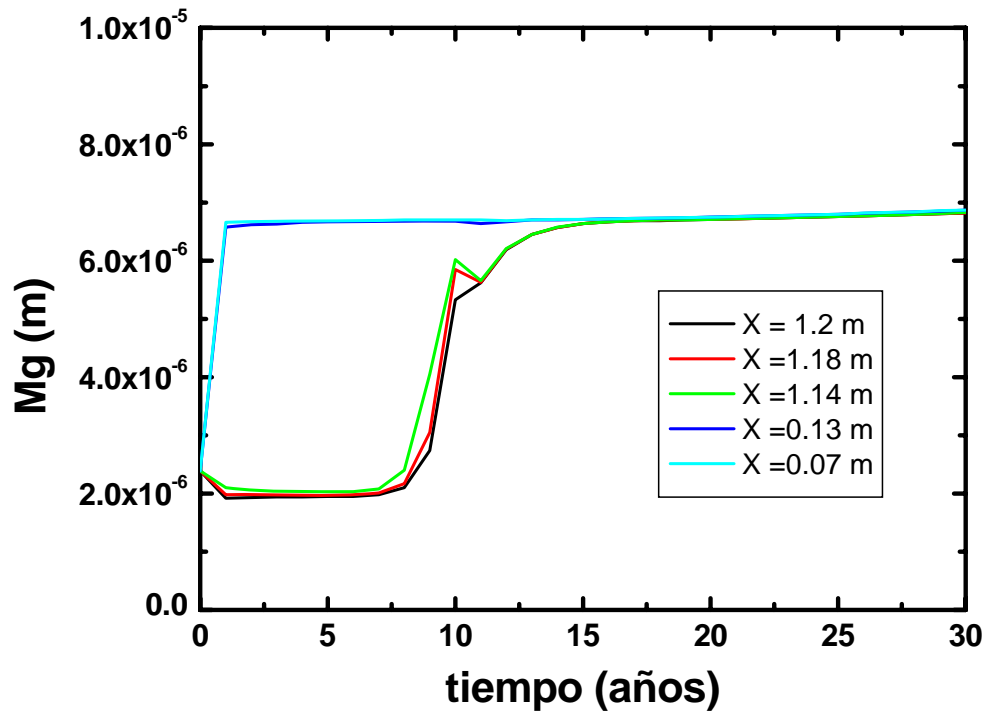


FIGURA 7.45. Evolución temporal del magnesio a diferentes distancias de la zona de hidratación.

### Níquel

En la Figura 7.46, que representa la distribución espacial del níquel en la fase acuosa, se observa una dilución de esta especie en la fase acuosa a medida que va avanzando el frente de saturación en la barrera.

En la figura 7.47, que se representa la evolución temporal del níquel para diferentes nudos de la barrera y de la interfaz con el vertedero, se observa una disminución brusca en la concentración de la especie acuosa en los primeros tiempos del modelo como consecuencia de la precipitación que tiene lugar en ese momento de la fase sólida (millerita, Figuras 7.48 y 7.49).

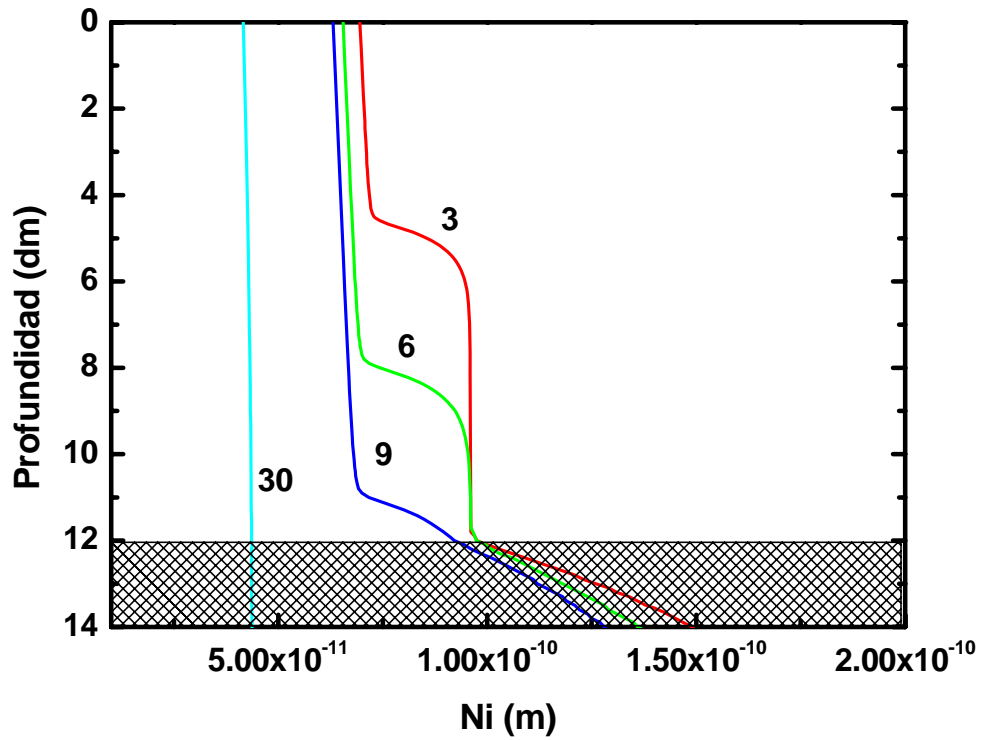


FIGURA 7.46. Distribución espacial del níquel en la barrera para distintos tiempos (en años)

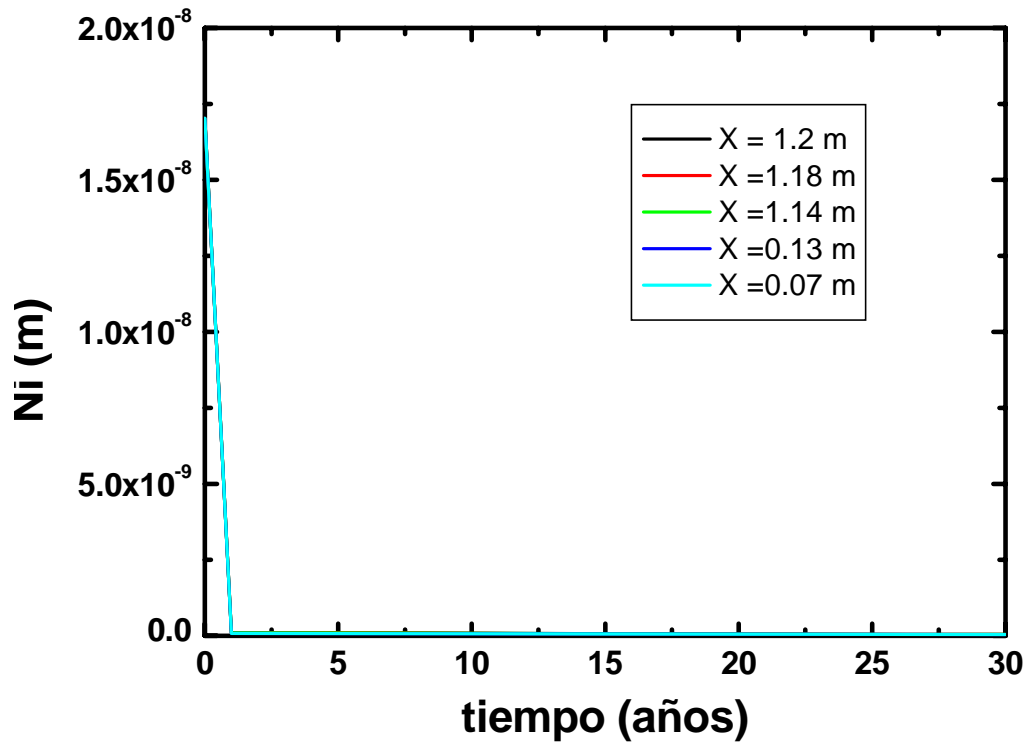


FIGURA 7.47. Evolución temporal del níquel a diferentes distancias de la zona de hidratación



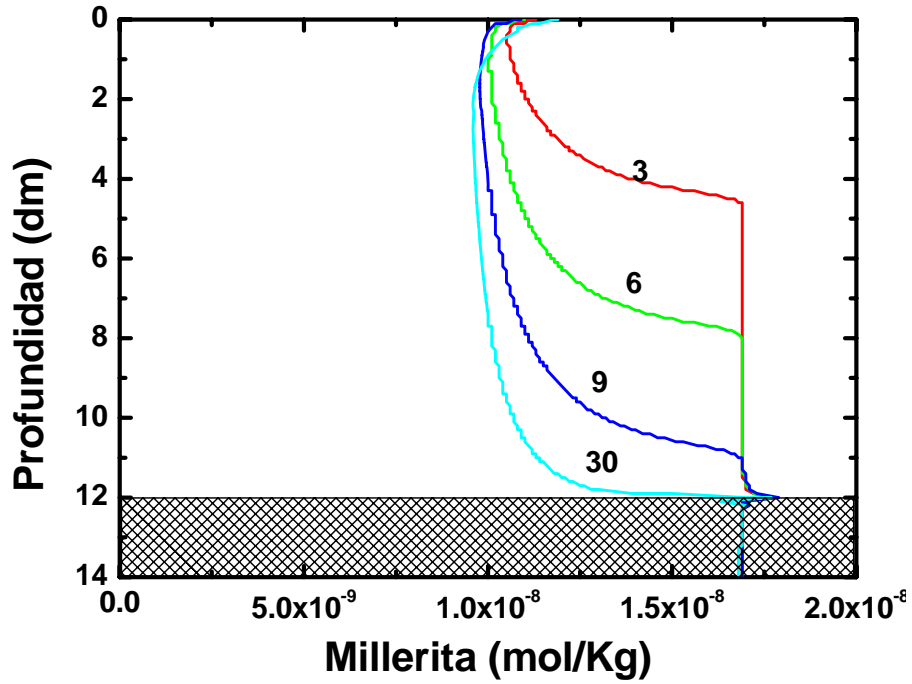


FIGURA 7.48. Distribución espacial de la millerita en la barrera para distintos tiempos (en años)

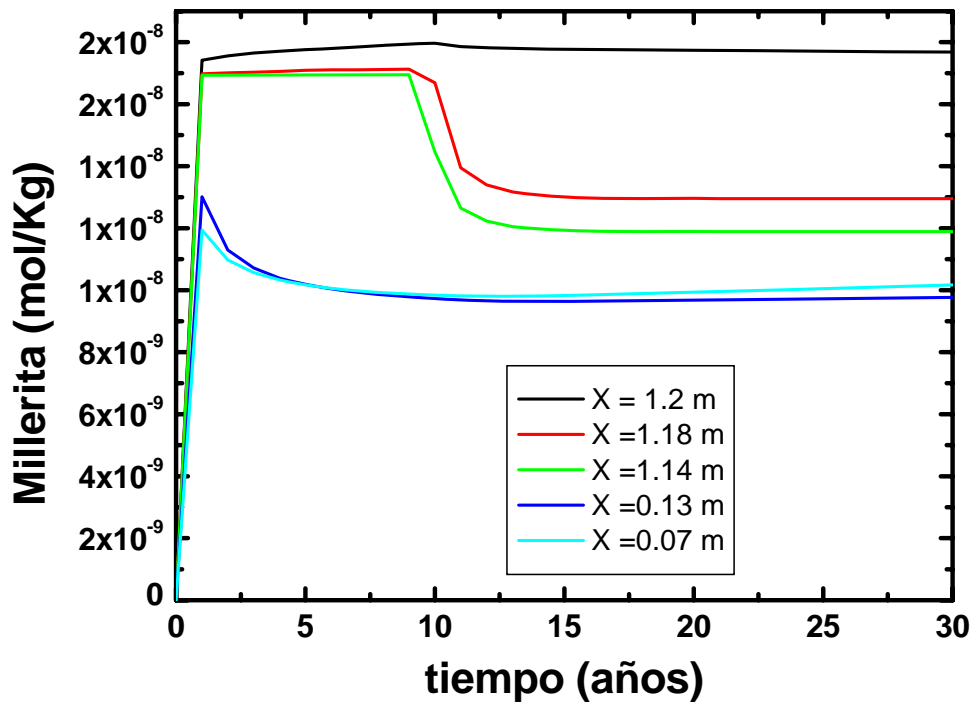
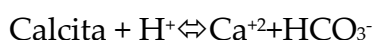


FIGURA 7.49. Evolución temporal de la millerita a diferentes distancias de la zona de hidratación.

### CIT, Calcio y pH

En las Figuras 7.50 y 7.51 se muestran la distribución espacial y evolución temporal de la calcita, respectivamente. Se observa una disolución de la calcita, más acusada en la zona próxima a la entrada de agua de lluvia. Esta disolución de la calcita conlleva un aumento del calcio en disolución (Figuras 7.52 y 7.53), así como una correspondiente disminución del CIT (carbono inorgánico total) en la disolución (Figuras 7.54 y 7.55)



La disolución de la fase mineral provoca una disminución de protones en la disolución lo que se traduce en un incremento del pH (Figuras 7.56 y 7.57). Este aumento es más acusado durante los primeros 4 años, periodo en el que tiene lugar una mayor disolución de la fase mineral. Esta disolución es más acusada en la zona que representa la entrada de agua. Transcurridos aproximadamente 9 años el frente de saturación ha atravesado la barrera, lo que se traduce en una mayor disolución de la fase mineral en los nudos más próximos al vertedero.

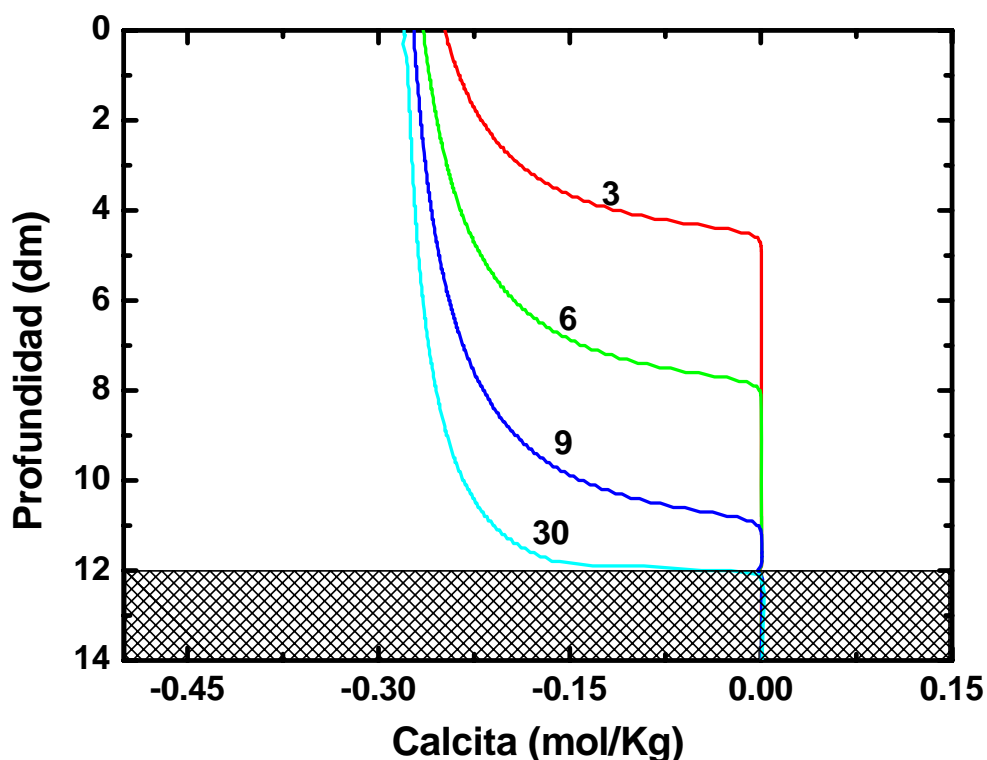


FIGURA 7.50. Distribución espacial de la calcita en la barrera para distintos tiempos (en años)

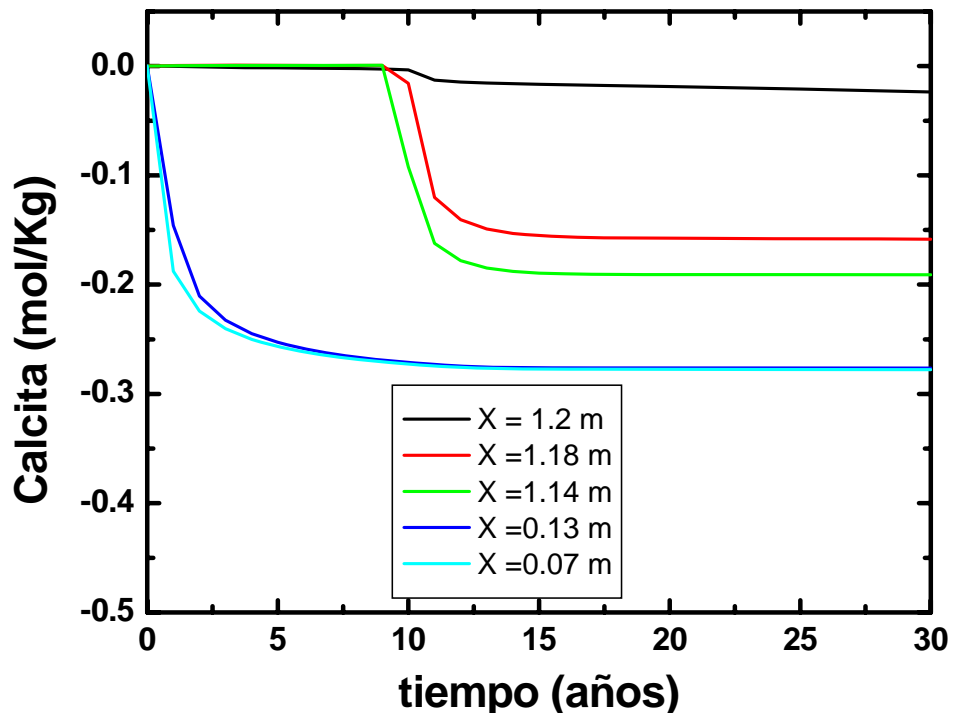


FIGURA 7.51. Evolución temporal de la calcita a diferentes distancias de la zona de hidratación.

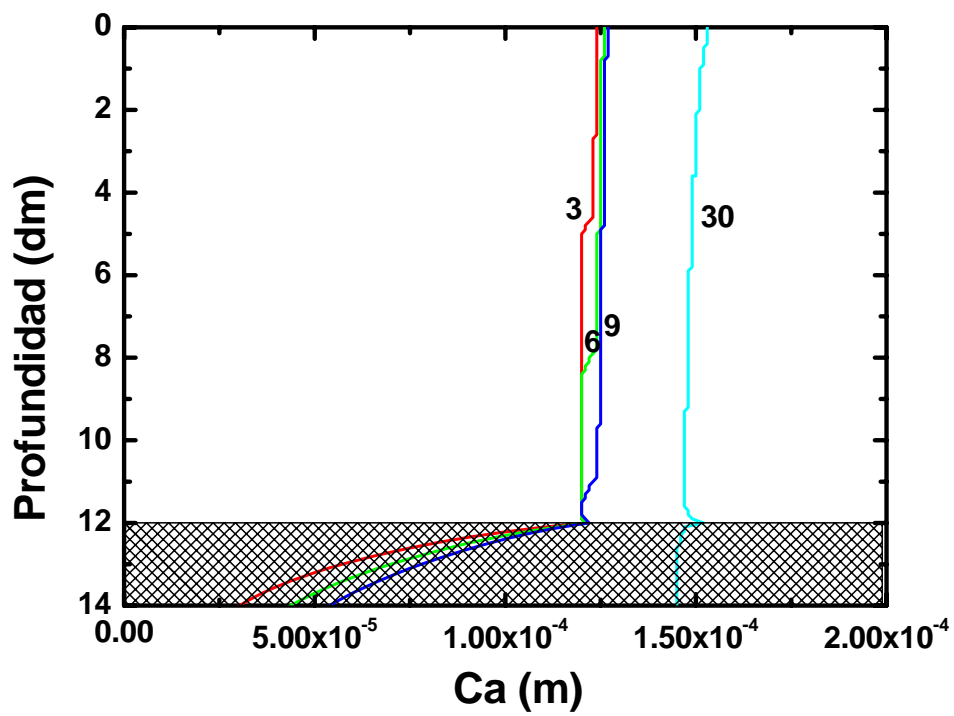


FIGURA 7.52. Distribución espacial del calcio en la barrera para distintos tiempos (en años)

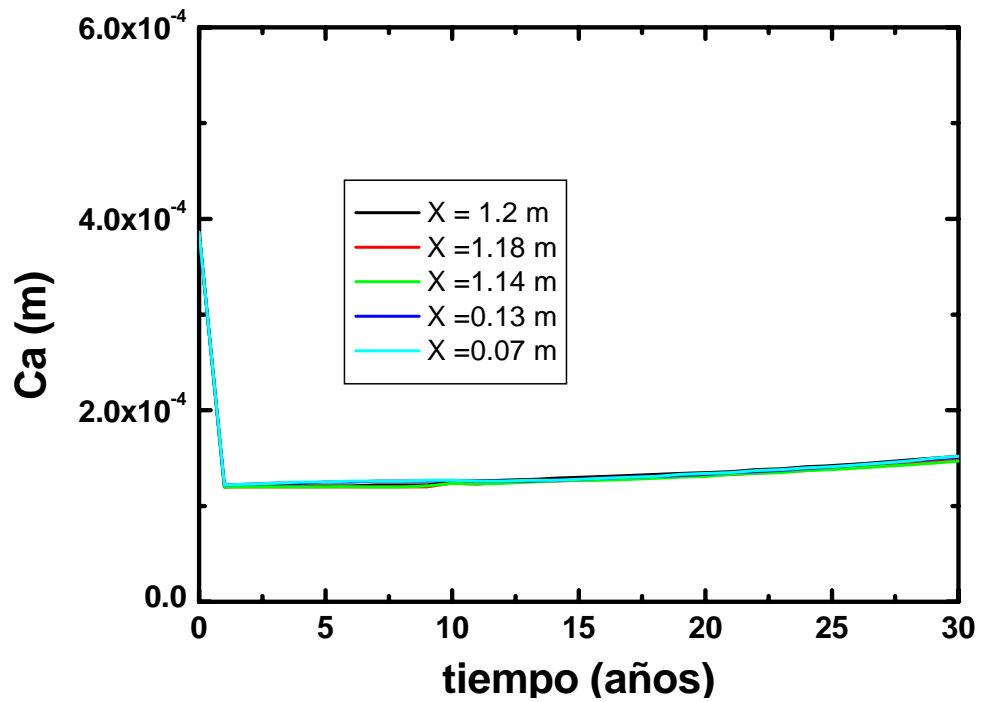


FIGURA 7.53. Evolución temporal del calcio a diferentes distancias de la zona de hidratación

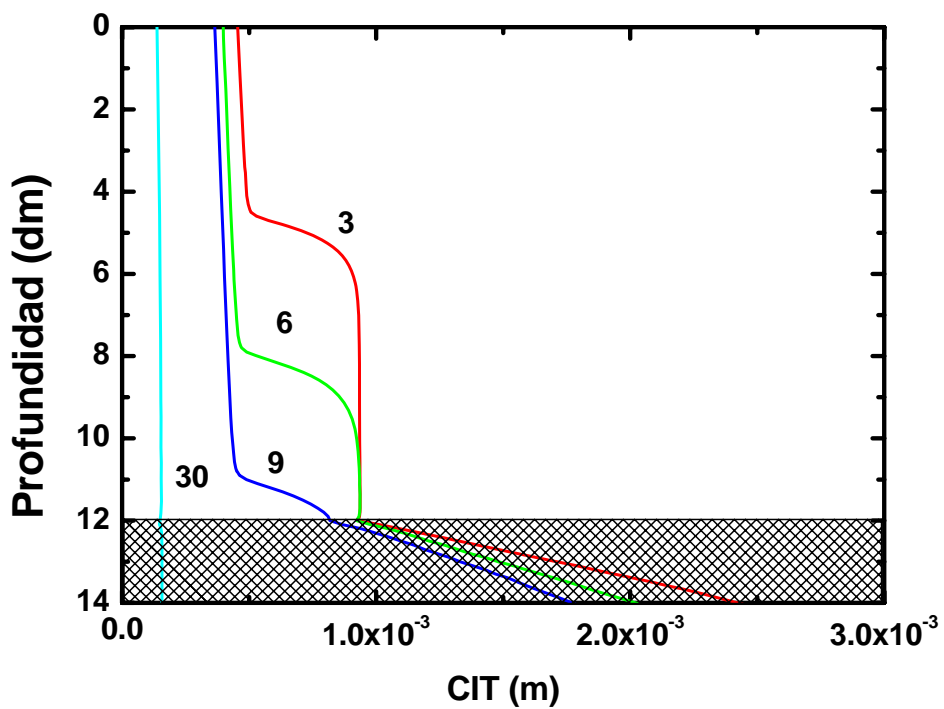


FIGURA 7.54. Distribución espacial del CIT en la barrera para distintos tiempos (años)

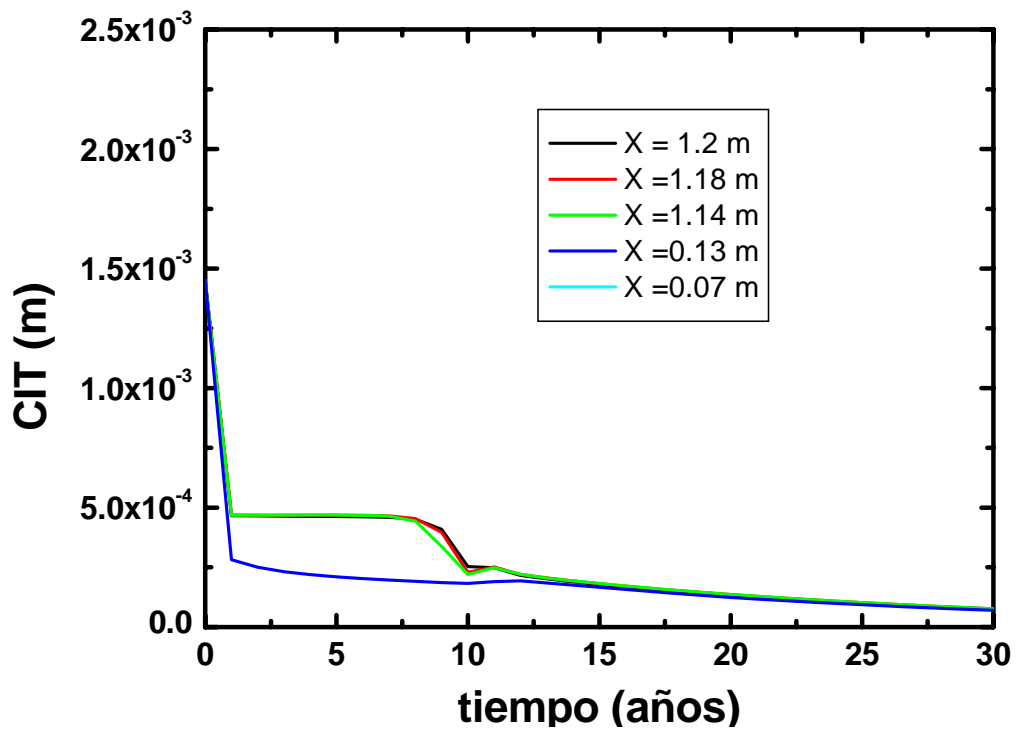


FIGURA 7.55. Evolución temporal del TIC a diferentes distancias de la zona de hidratación

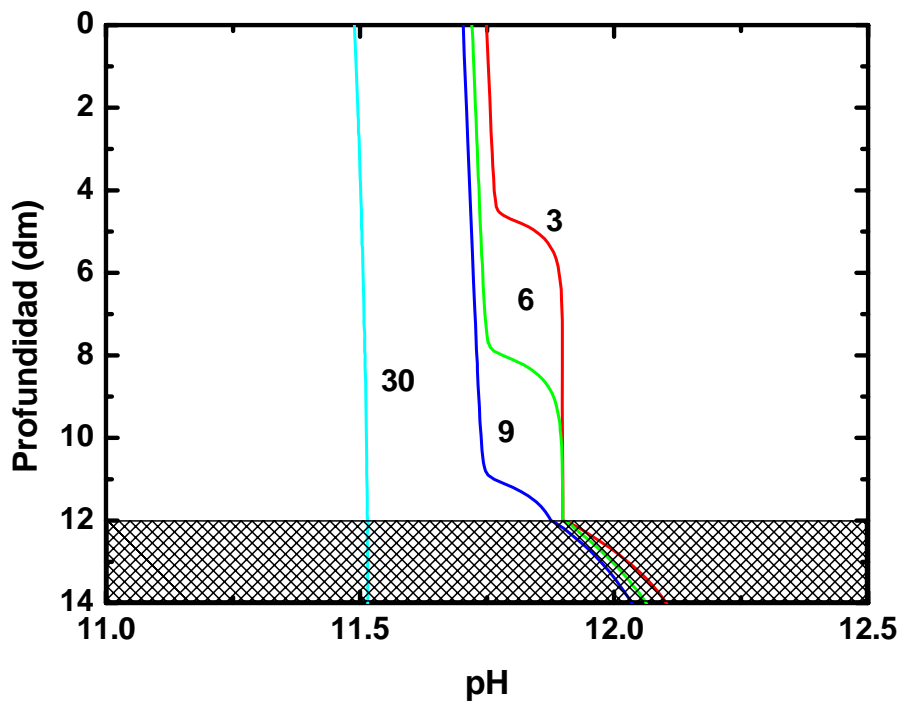


FIGURA 7.56. Distribución espacial del pH en la barrera para distintos tiempos (años)

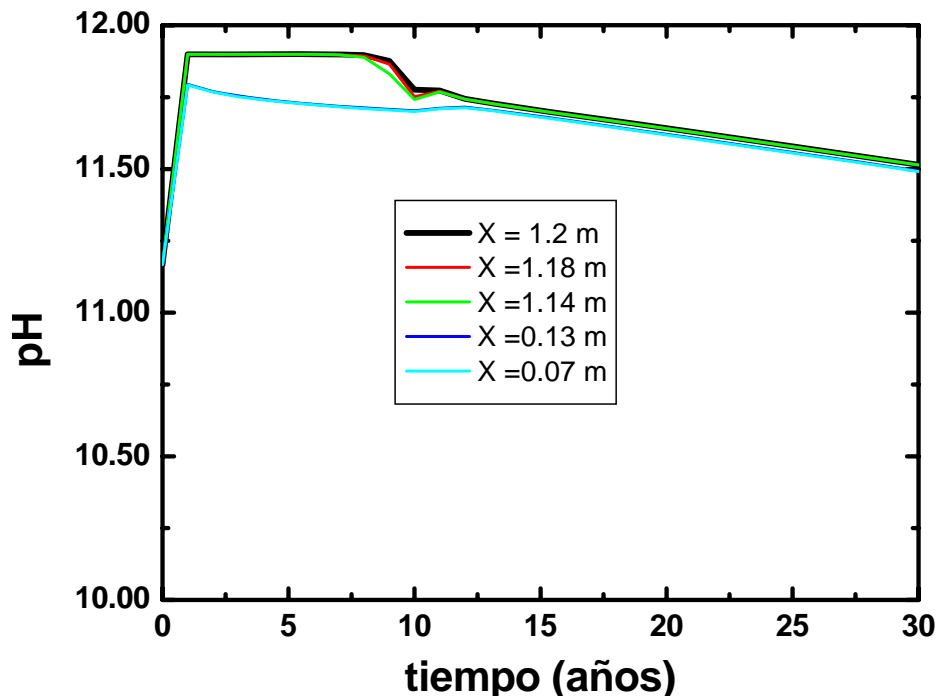


FIGURA 7.57. Evolución temporal del pH a diferentes distancias de la zona de hidratación.

### *Hierro*

Se observa una disolución de la fase sólida de hierro,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , (Figuras 7.63 y 7.64) que tiene lugar en los primeros tiempos en la zona más próxima a la entrada de agua. A medida que el frente de saturación va penetrando a través de la barrera y llega a los residuos, la disolución empieza a tener lugar en los nudos más próximos a la interfaz con el vertedero.

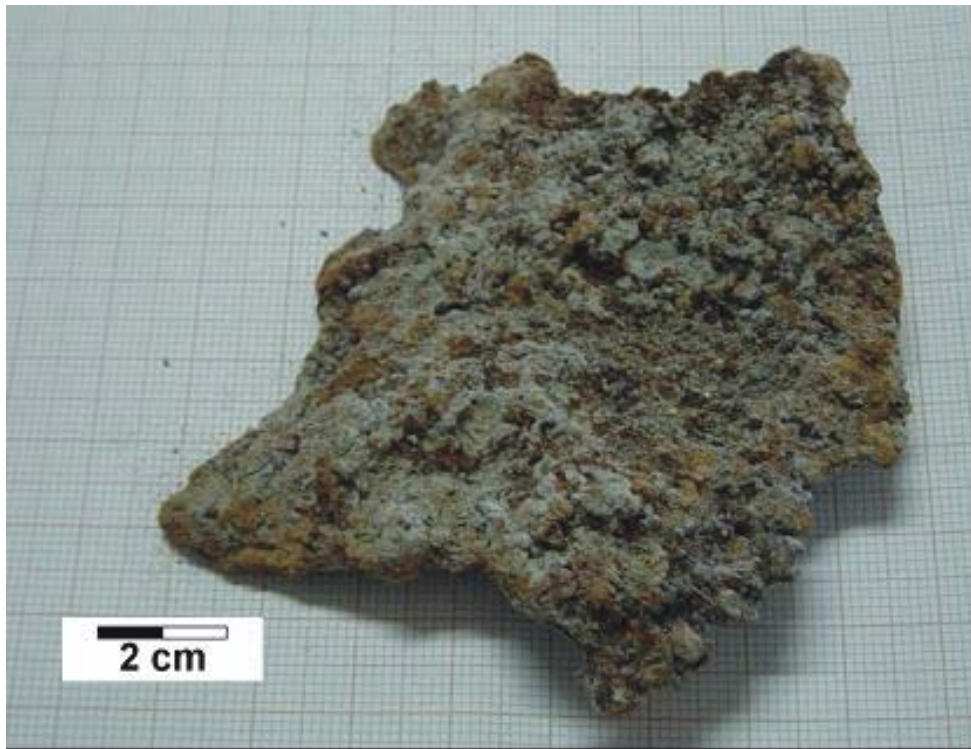
En cuanto a la fase greenrust (Figuras 7.65 y 7.66), se observa una pequeña precipitación en la zona próxima a la entrada de agua, al igual que para la mackinawita (Figuras 7.59 y 7.60). La formación de estos minerales en la zona próxima a la superficie de la barrera es coherente con las costras de oxihidróxidos observadas sobre el terreno.

Cuando los serrines de granito se mantienen en condiciones tales que sea posible su aireación pero con una mínima pérdida de humedad (por ej. en bolsas de plástico abiertas con poca superficie expuesta) entonces dentro de él tienden a formarse costras y concreciones de oxihidróxidos de Fe cuyo tamaño puede alcanzar varios centímetros en el transcurso de unos tres meses (Figura 6.58). Estas costras y concreciones (hardpans) pueden ser observados también

sobre el terreno, en particular cuando los acopios de serrín se almacenan a la intemperie.

La precipitación de las fases sólida de hierro produce una disminución del metal en la fase acuosa (Figuras 7.61 y 7.62). Aunque no ha sido modelizada, la precipitación de esta fase puede hacer disminuir la concentración de ciertos metales traza por coprecipitación.

Las Figuras 7.67 y 7.68 muestran la distribución espacial y temporal del  $E_H$  respectivamente. Se observa un aumento progresivo del mismo a medida que pasa el tiempo como consecuencia de la oxidación del hierro que tiene lugar en el sistema.



**FIGURA 7.58.** Costra de oxihidróxidos de Fe formada a partir de la oxidación de la granalla presente en los serrines cuando estos son expuestos a la atmósfera, manteniendo altos contenidos de humedad.

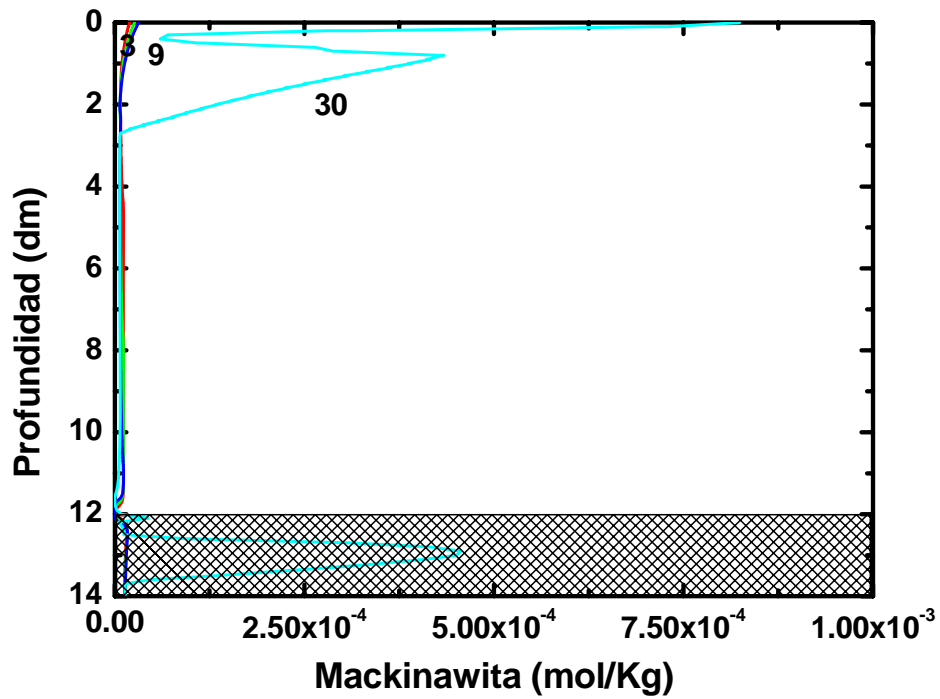


Figura 7.59. Distribución espacial de la mackinawita en la barrera para distintos tiempos (en años)

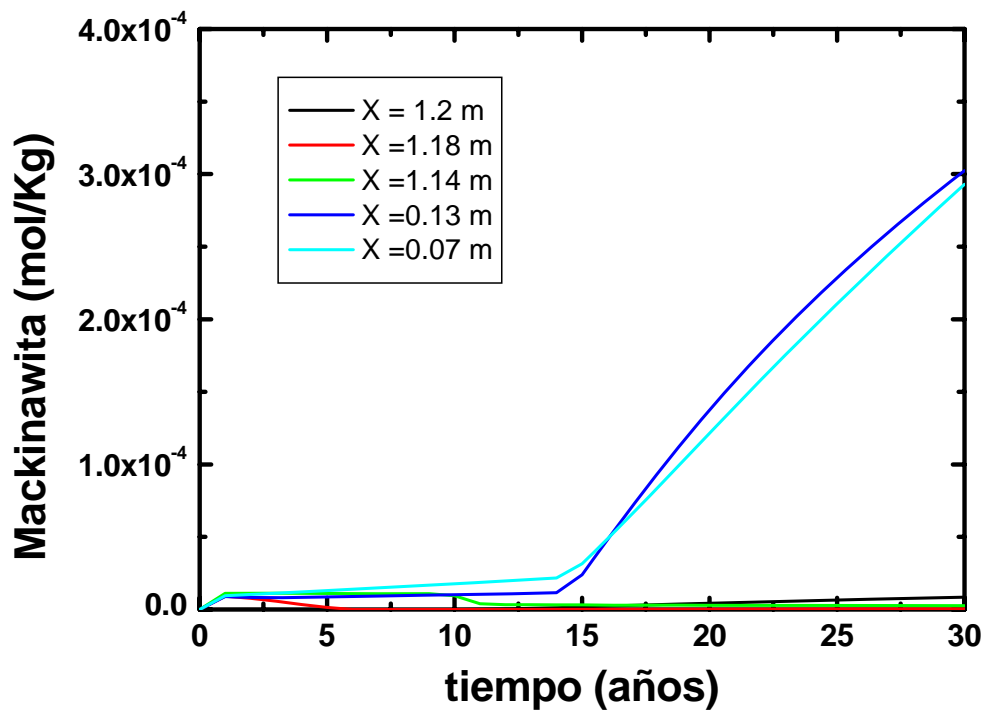


FIGURA 7.60. Evolución temporal de la mackinawita a diferentes distancias de la zona de hidratación.



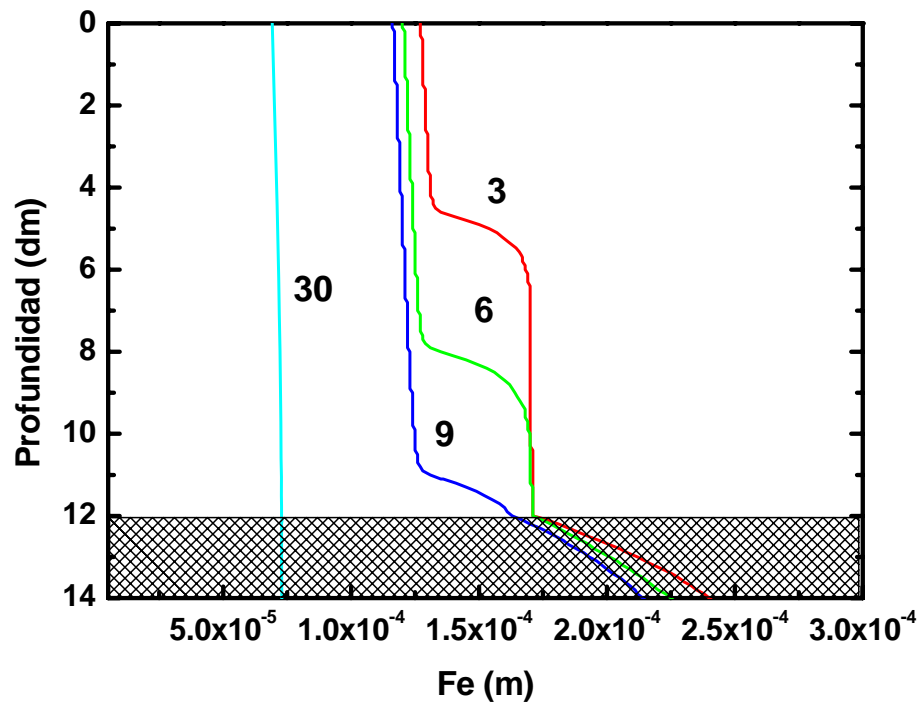


FIGURA 7.61. Distribución espacial del hierro en la barrera para distintos tiempos (en años)

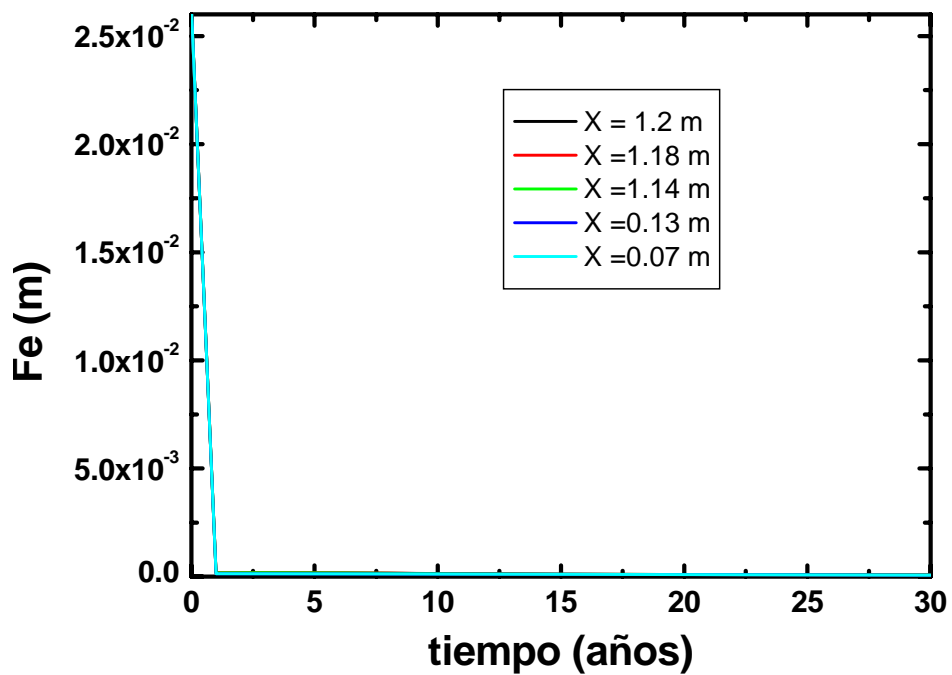


FIGURA 7.62. Evolución temporal del hierro a diferentes distancias de la zona de hidratación

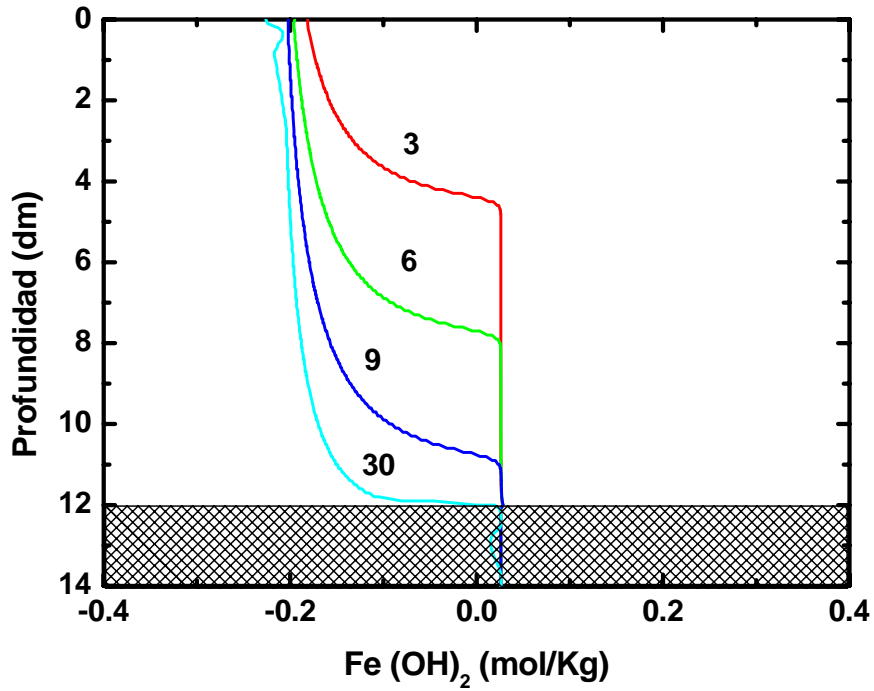


FIGURA 7.63. Distribución espacial del  $\text{Fe(OH)}_2$  en la barrera para distintos tiempos (en años)

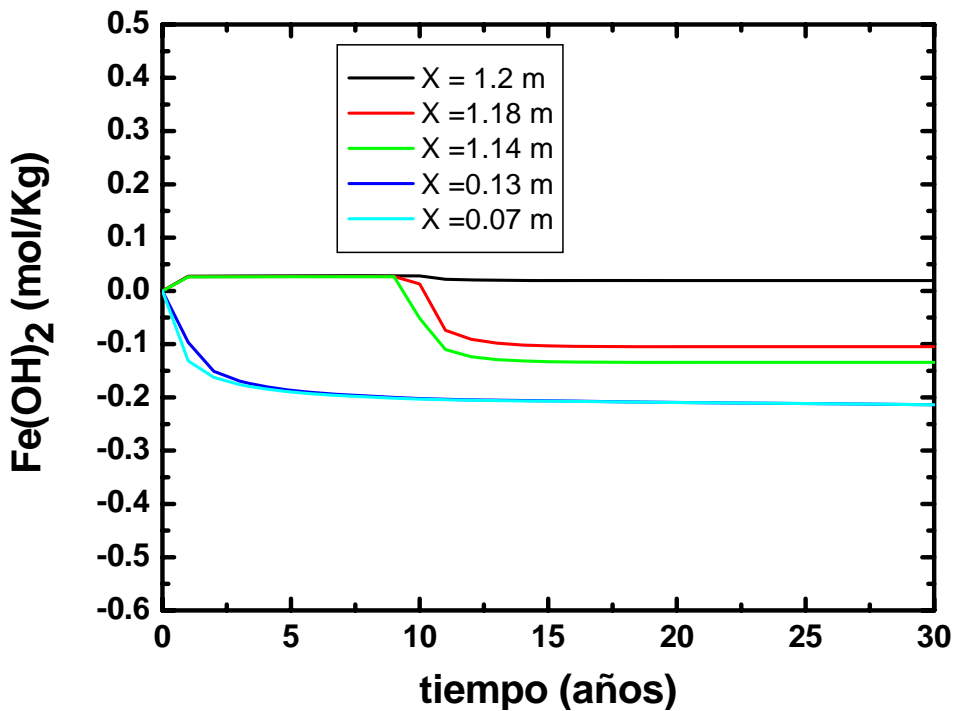


FIGURA 7.64. Evolución temporal del  $\text{Fe(OH)}_2$  a diferentes distancias de la zona de hidratación.

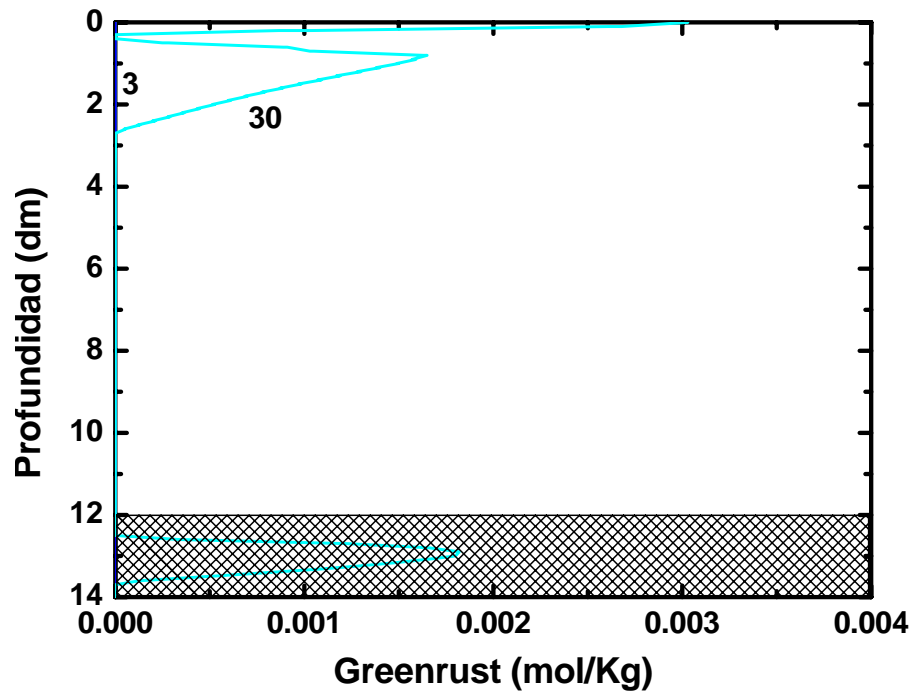


FIGURA 7.65. Distribución espacial del greenrust en la barrera para distintos tiempos (en años)

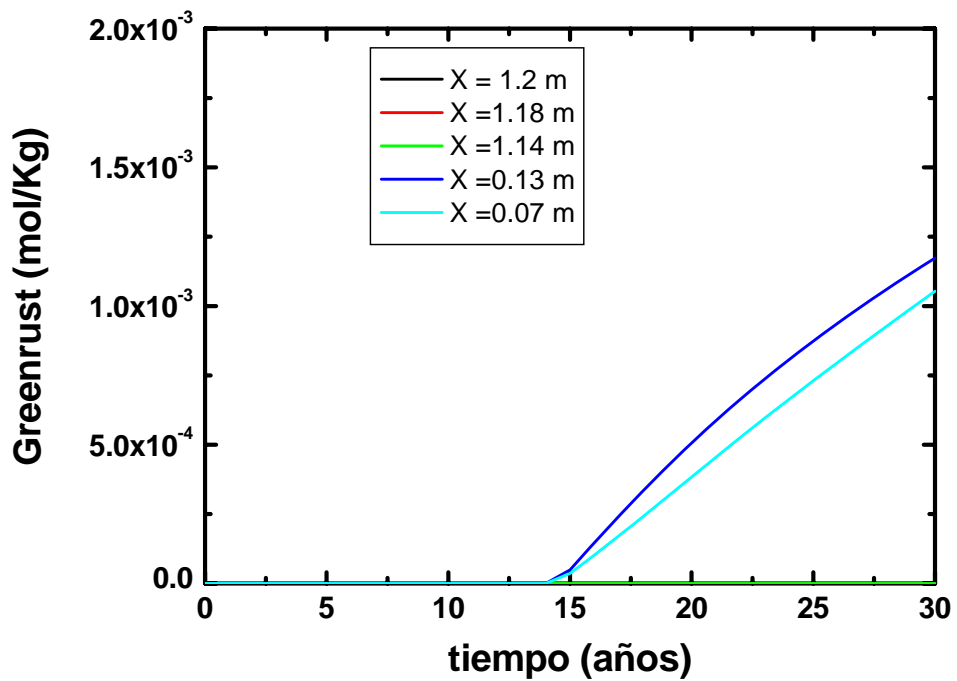


FIGURA 7.68. Evolución temporal del greenrust a diferentes distancias de la zona de hidratación

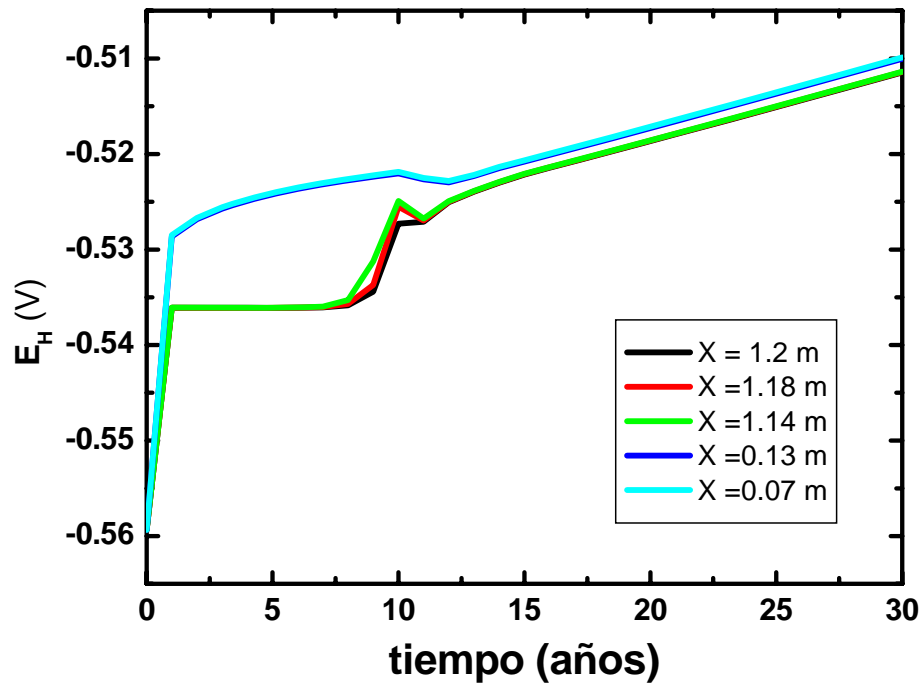


FIGURA 7.67. Evolución temporal del  $E_H$  a diferentes distancias de la zona de hidratación.

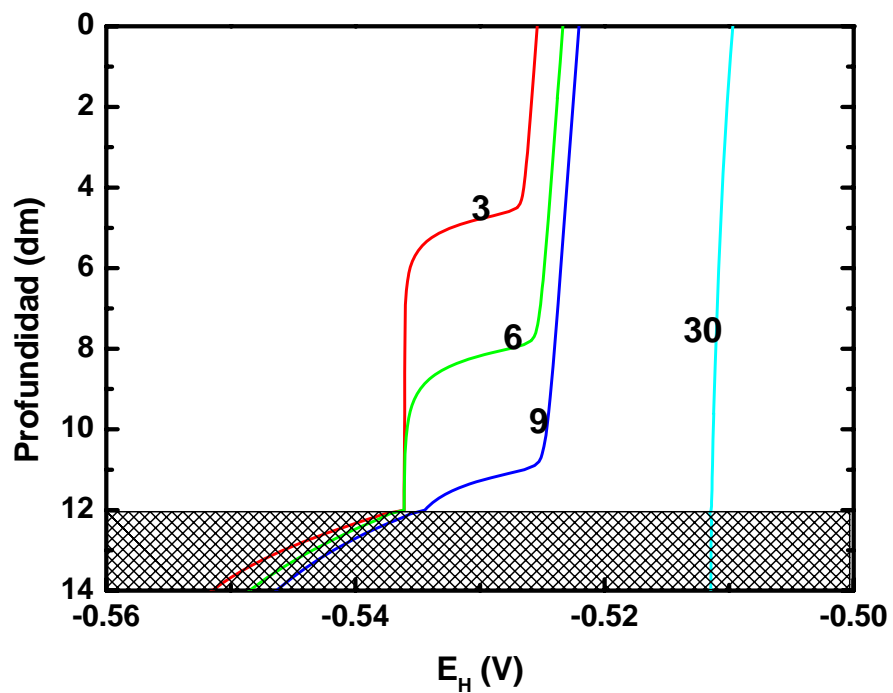


FIGURA 7.66. Distribución espacial del  $E_H$  en la barrera para distintos tiempos (en años)

### Sílice

En las Figuras 7.69 y 7.70 se muestra la distribución espacial y la evolución temporal de la fase mineral cuarzo. Al igual que los demás minerales se observa una disolución inicial en los nudos más cercanos a la entrada de agua así como una posterior disolución en los nudos más cercanos a la interfaz con el vertedero, una vez que el frente ha atravesado la barrera. Esta disolución de cuarzo se traduce en un aumento de la concentración de la fase acuosa  $\text{SiO}_{2(\text{aq})}$  (Figuras 7.71 y 7.72), manteniendo el equilibrio a medida que cambia el pH.

### Molibdeno

En las Figuras 7.73 y 7.74 se muestra la distribución espacial y la evolución temporal de la powellita, respectivamente. Se observa como la powellita se disuelve y se agota en los primeros años de la modelización. Esta disolución de la fase mineral del molibdeno se traduce en un incremento al mismo tiempo en la fase acuosa (Figuras 7.75 y 7.76). A partir de este momento la concentración de molibdeno empieza a disminuir en el sistema.

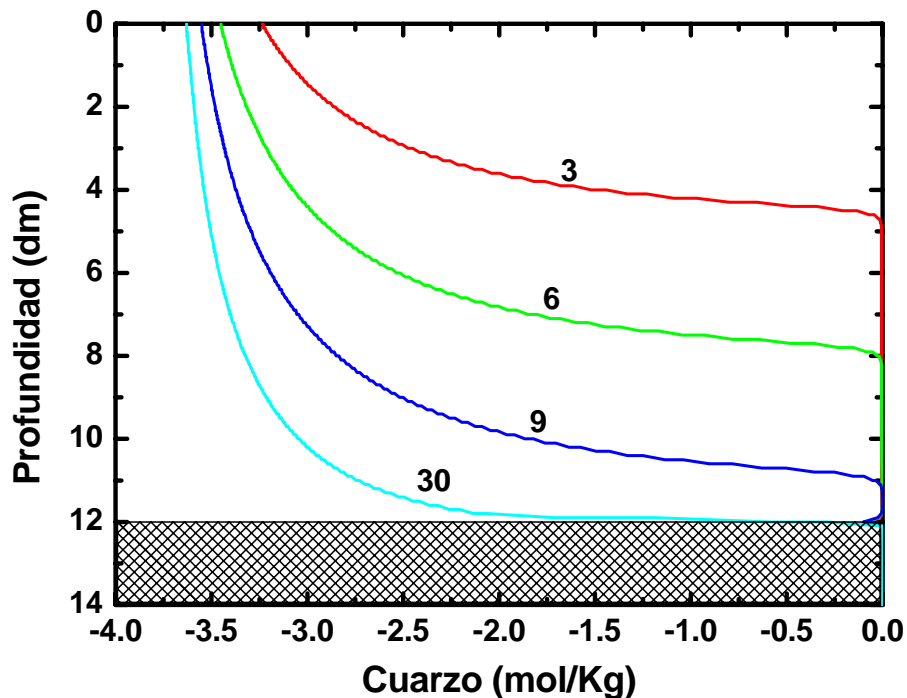


FIGURA 7.69. Distribución espacial del cuarzo en la barrera para distintos tiempos (en años)

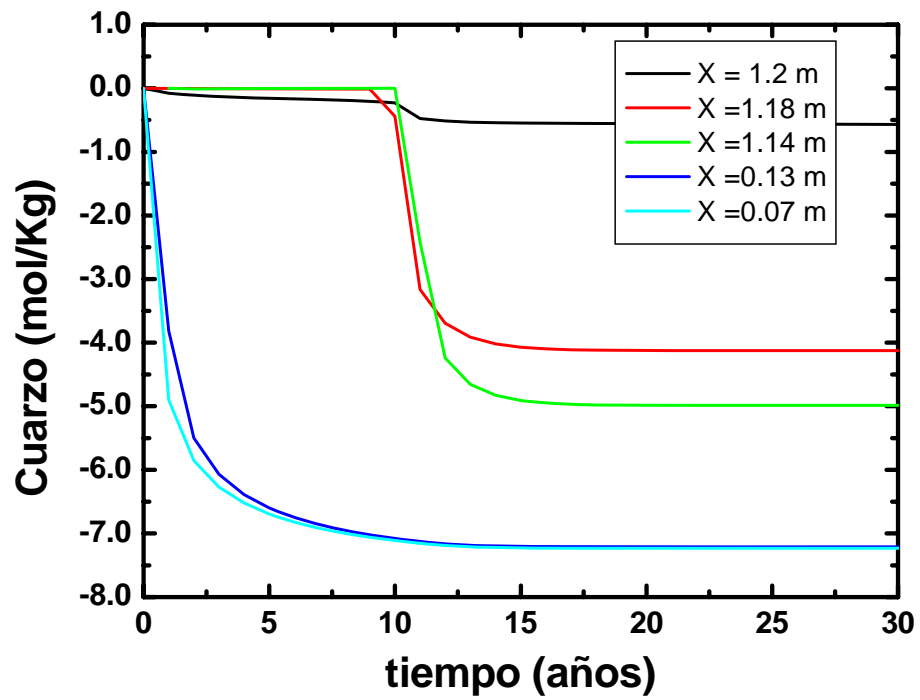


FIGURA 7.70. Evolución temporal del cuarzo a diferentes distancias de la zona de hidratación.

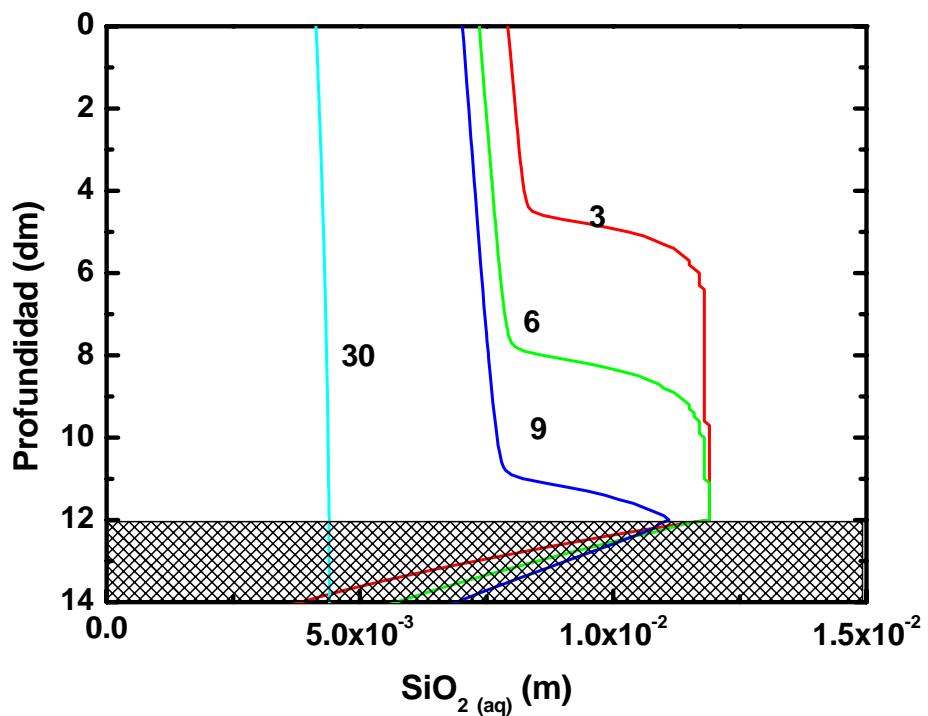


FIGURA 7.71. Distribución espacial del  $\text{SiO}_{2(\text{aq})}$  en la barrera para distintos tiempos (en años)

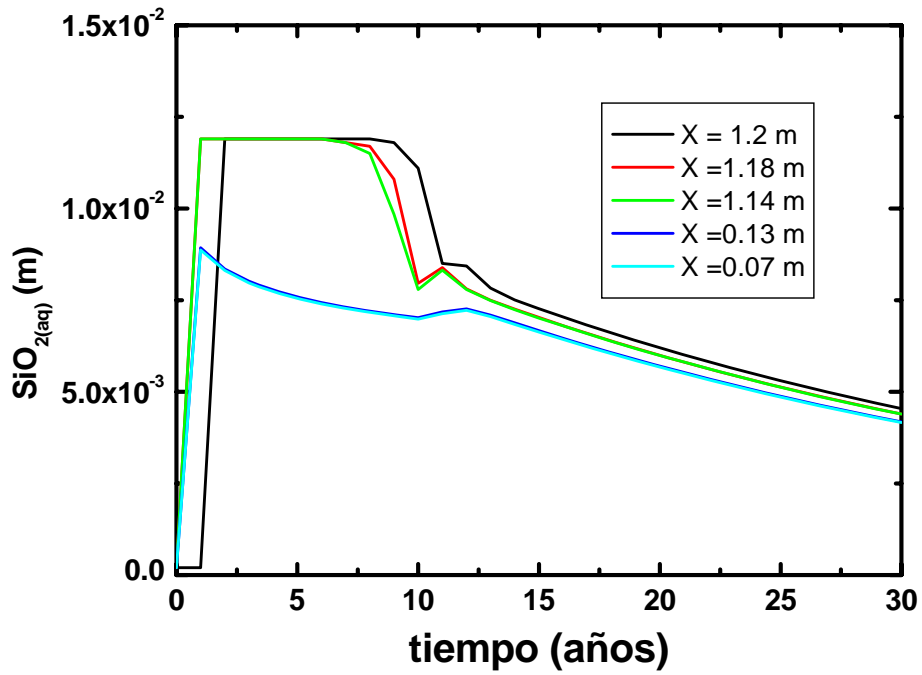


FIGURA 7.72. Distribución temporal del  $\text{SiO}_2(\text{aq})$  en diferentes nudos de la barrera geoquímica

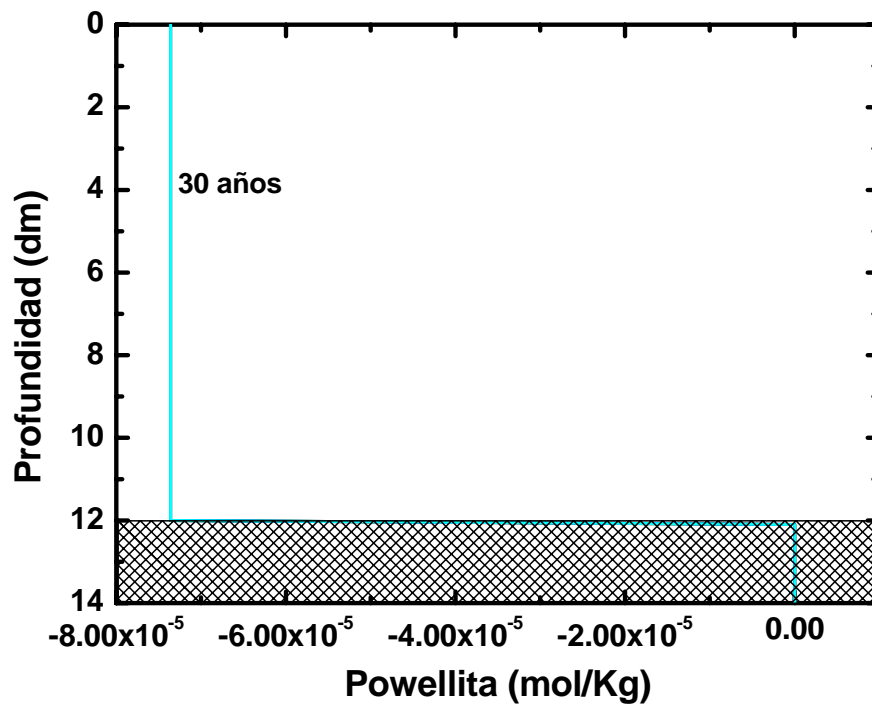


FIGURA 7.73. Distribución espacial de la powellita en la barrera para distintos tiempos (en años)

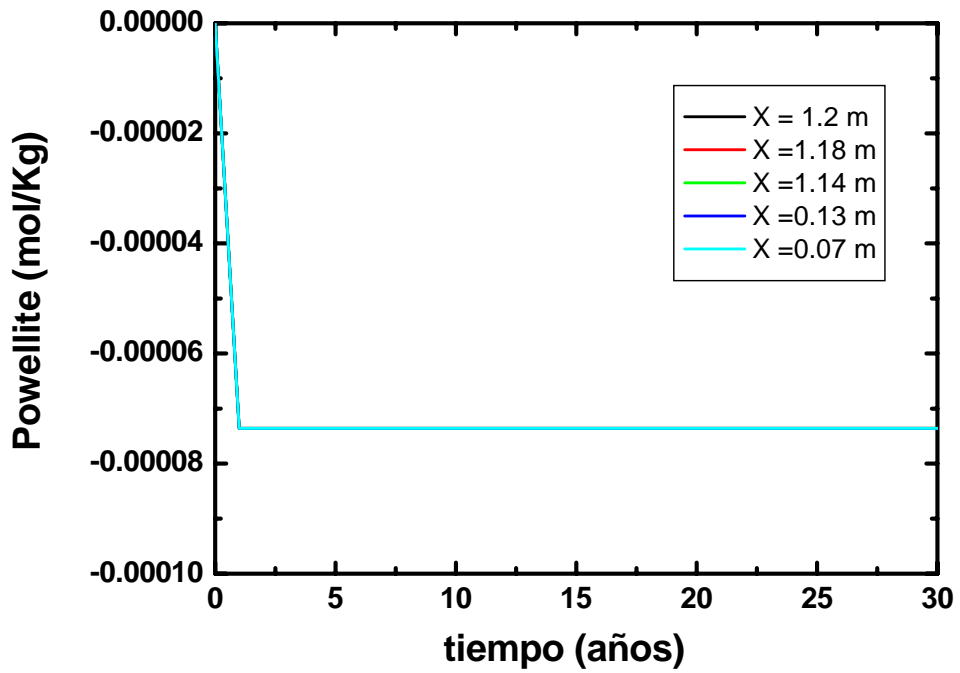


FIGURA 7.74. Evolución temporal de la powellita a diferentes distancias de la zona de hidratación.

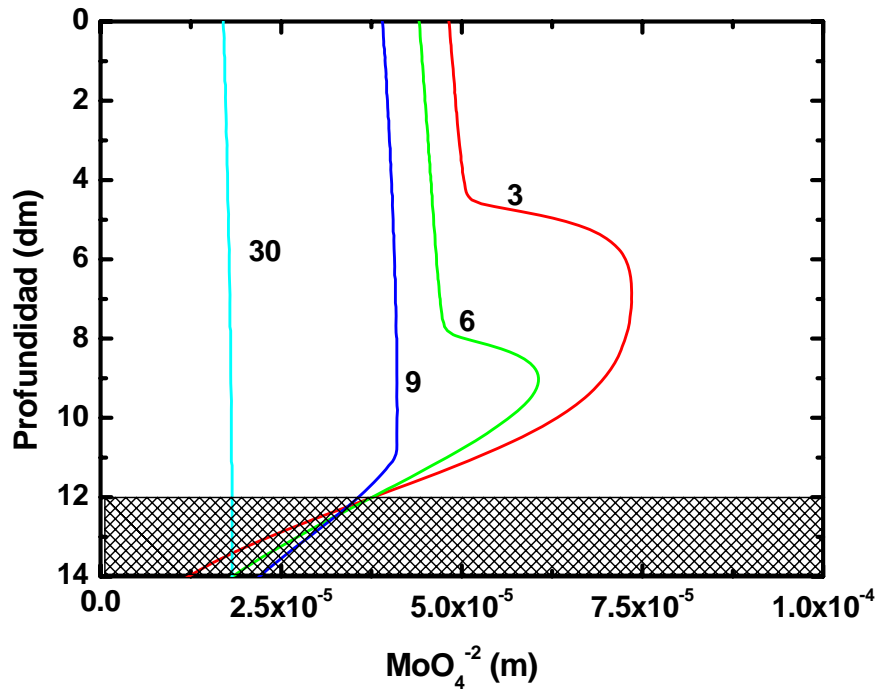


FIGURA 7.75. Distribución espacial de la  $\text{MoO}_4^{2-}$  en la barrera para distintos tiempos (en años)



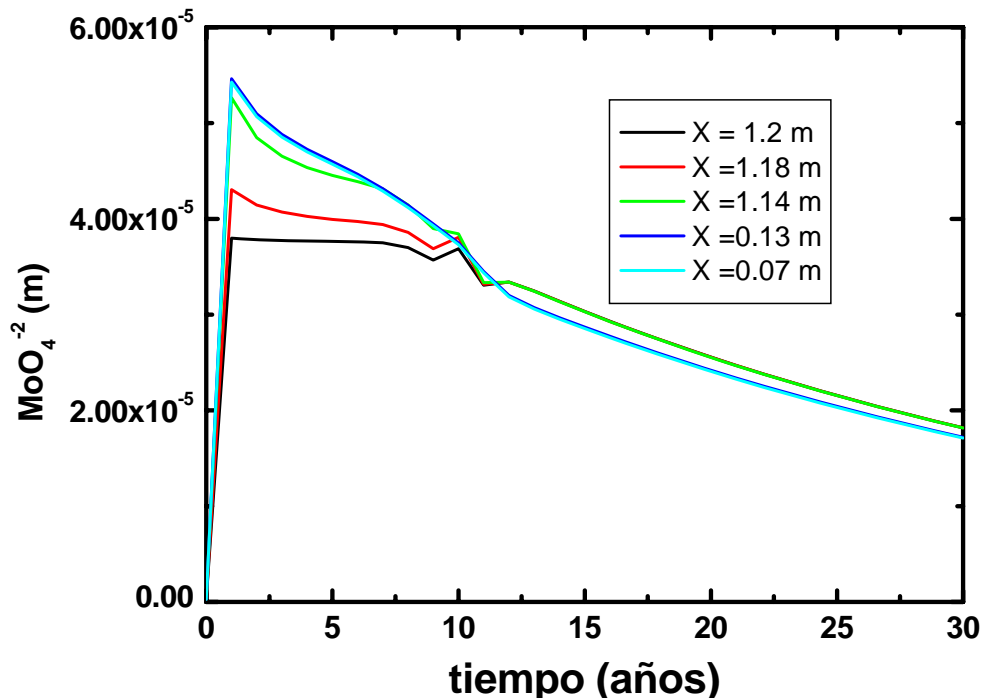


FIGURA 7.76. Evolución temporal del MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a diferentes distancias de la zona de hidratación

## 7.2 ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD

Se ha realizado un análisis de sensibilidad frente a distintos parámetros con el propósito de establecer en relación a qué parámetros el modelo de barrera resulta tener una mayor dependencia. Por ello, se ha realizado un análisis de sensibilidad en cada modelo. A continuación, se detalla cada uno de ellos.

### 7.2.1 Modelo Hidrológico

Se ha realizado un análisis de sensibilidad con diferentes parámetros y métodos de estimación para los distintos parámetros obteniendo valores de la recarga anual en tránsito (percolación) comprendidos entre 25.6 L/m<sup>2</sup> y 31.5 L/m<sup>2</sup>.

Del análisis de sensibilidad realizado se deduce que los resultados de la recarga obtenidos varían más dependiendo del valor tomado de porosidad del suelo edáfico (0.55 – 0.61) y de la consideración o no de la interceptación. En el modelo original se ha supuesto un suelo edáfico sin cobertera vegetal, de forma que la interceptación sea nula, favoreciendo, en consecuencia la generación de escorrentía superficial y, eventualmente, de la infiltración.

La temperatura influye decisivamente en el cálculo de la evapotranspiración, aumentando ésta cuanto mayores valores de temperatura se produzcan, en detrimento de la infiltración, y, en consecuencia, de la recarga en tránsito (percolación).

## **7.2.2 Modelo termohidrodinámico**

### **7.2.2.1. Modelo unidimensional monofásico isoterma**

Se ha hecho un análisis de sensibilidad a la conductividad hidráulica y a la recarga.

#### **7.2.2.1.1. Análisis de sensibilidad a la conductividad hidráulica**

Según los ensayos de laboratorio realizados el valor de la conductividad hidráulica obtenidos para los serrines de granito oscila entre  $10^{-7}$  y  $10^{-9}$  m/s. Con estos valores se ha realizado un análisis de sensibilidad a la conductividad hidráulica cuyos resultados se muestran en las Figuras 7.77 y 7.78. Estas figuras muestran la comparación de los resultados obtenidos para el grado de saturación con ambas permeabilidades. Para valores de conductividad de  $K=10^{-7}$  m/s se observa que se alcanza rápidamente el régimen estacionario, lo que se traduce en valores del gradiente de succión bajos al ser la permeabilidad muy alta. Por el contrario, con el valor de permeabilidad más baja, el gradiente aumenta; el efecto es como si se retuviese el frente de hidratación y se acumulara el agua generando un frente más abrupto. Cuando el agua alcanza el residuo, rápidamente percola ya que la permeabilidad atribuida al mismo es mucho más alta ( $K=10^{-5}$  m/s).

La Figura 7.79 muestra la comparación de la succión para diferentes valores de conductividad hidráulica en la zona más próxima a la interfaz barrera/residuos. Se observa que, para valores de conductividad hidráulica más pequeños, se alcanzan valores de succión aproximados a 1 atm transcurridos 10 años aproximadamente; y que se alcanza un valor estacionario al cabo de unos 15 años. Para valores de conductividad hidráulica más altos el valor de la succión varía muy poco al cabo de 2.5 años alcanzando un valor estacionario.

En la Figura 7.80 se observa la comparación del caudal con el tiempo para diferentes valores de conductividad hidráulica en la zona más próxima a la interfaz barrera/residuos.

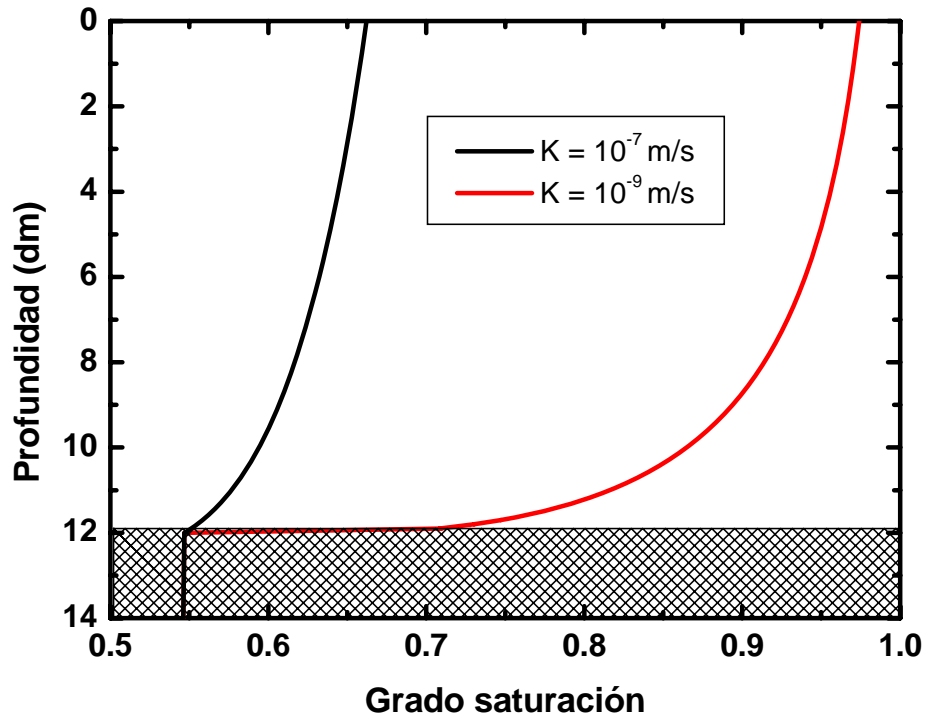


FIGURA 7.77. Comparación del grado de saturación frente a la profundidad para diferentes valores de conductividad hidráulica.

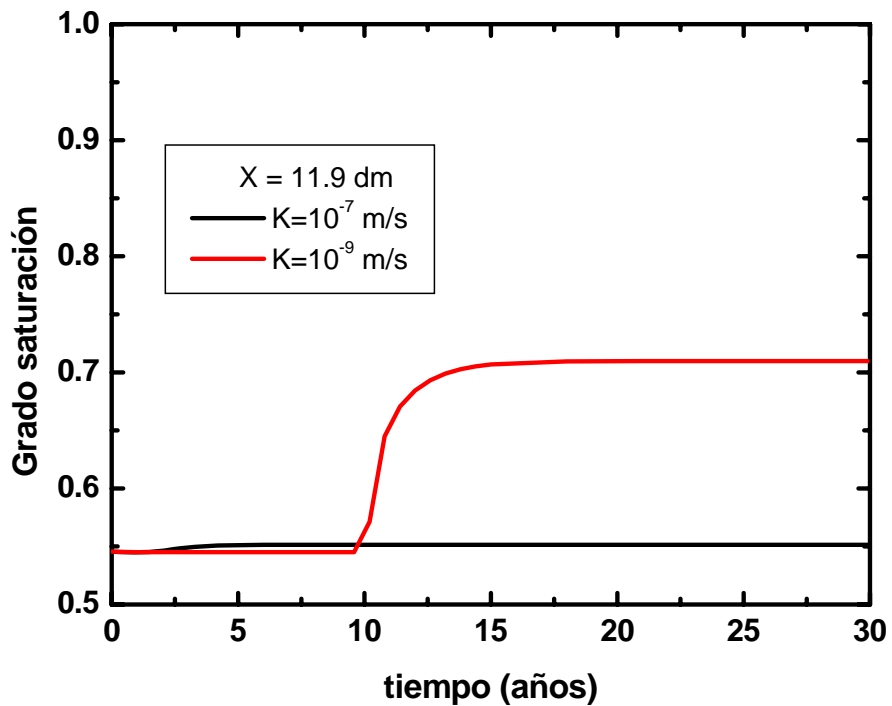


FIGURA 7.78. Comparación del grado de saturación a diferentes tiempos para diferentes valores de conductividad hidráulica la zona más próxima a la interfaz barrera/basura.

Para valores altos de permeabilidad, (del orden de  $10^{-7}$  m/s), el valor del caudal que ha atravesado la barrera es de 25 dm/día mientras que para valores de permeabilidad más bajos ( $10^{-9}$  m/s) el caudal que ha llegado a la basura es de 3 dm/día.

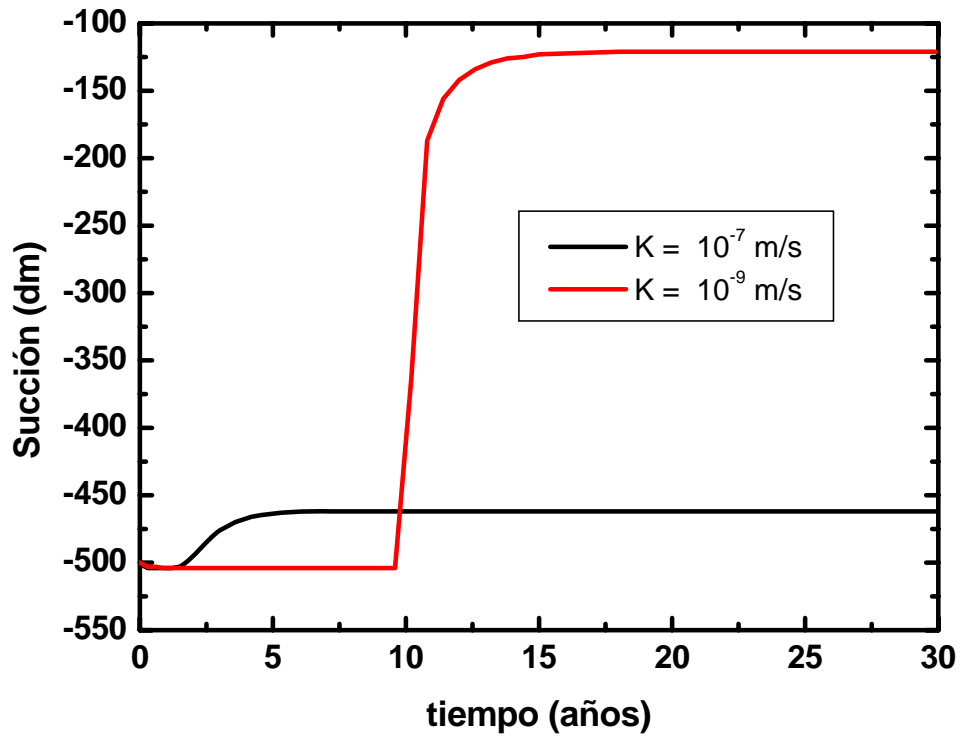


FIGURA 7.79. Comparación de la evolución de la succión para diferentes valores de conductividad hidráulica en la zona más próxima a la interfaz barrera/basura.

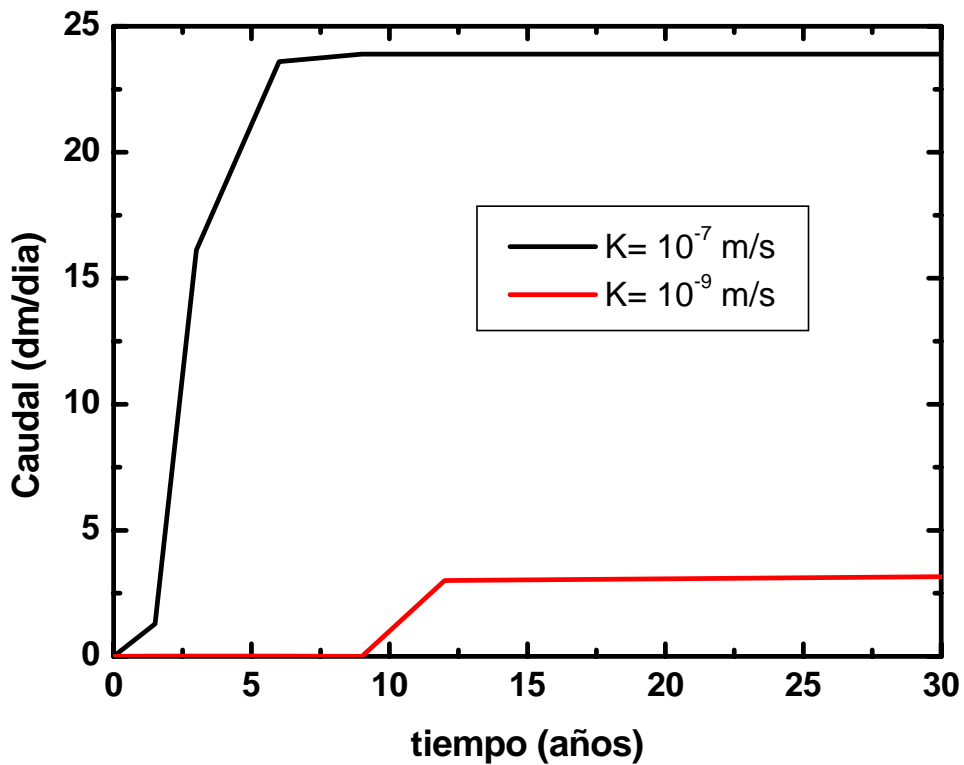


FIGURA 7.80. Comparación la evolución del caudal para dos permeabilidades distintas en la zona más próxima a la interfaz barrera/basura.

#### 7.2.2.1.2.- Análisis de sensibilidad a la variación de la recarga

Se ha realizado un segundo modelo suponiendo una función de tiempo de la recarga en la que se considera que la recarga es mayor en los meses de otoño e invierno y menor en primavera y verano (Figura 7.81).

Para simular esta variación estacional de la recarga se ha considerado una función de tiempo a lo largo de los 30 años repartidos en 120 días (Enero, Febrero, Marzo, Abril), 150 días (Mayo Junio, Julio, Agosto, Septiembre), 90 días (Octubre, Noviembre y Diciembre). La Figura 7.81 representa la función de tiempo empleada.

Los resultados obtenidos empleando la función de tiempo indican que la cantidad de agua que atraviesa la barrera es prácticamente la misma.

Las Figuras 7.82 y 7.83 muestran las distribuciones espaciales y las evoluciones temporales del grado de saturación considerando o no la función de tiempo. Se observa que los resultados obtenidos son semejantes en los dos casos. El motivo por el cual se seleccionó la opción de trabajar sin la función de tiempo, suponiendo un valor constante de la recarga, fue debido a que la

cantidad de agua que entra en el sistema es algo mayor que si se considera la función de tiempo, situándonos en el caso más desfavorable.

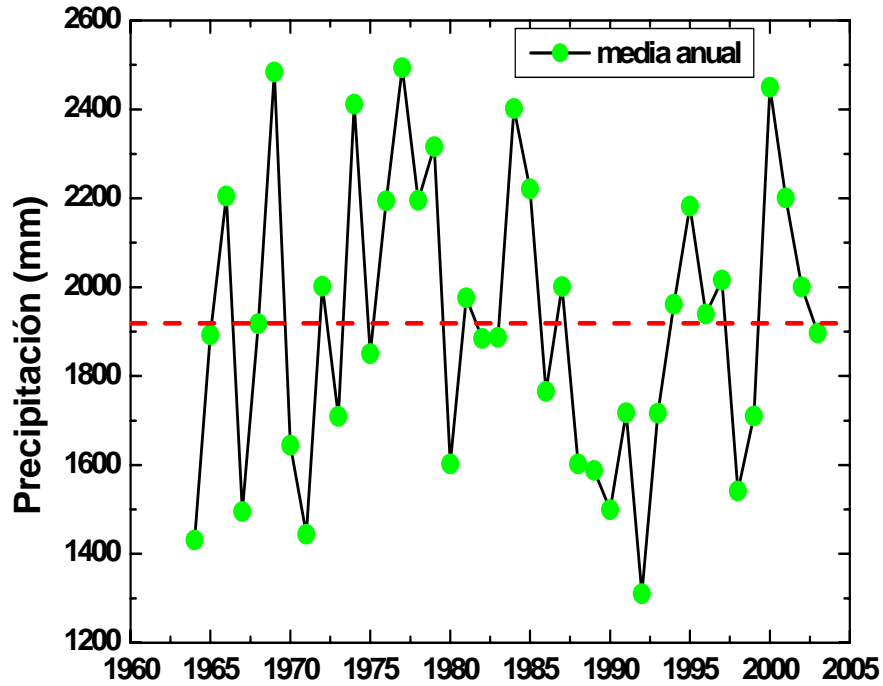


FIGURA 7.81. Función de tiempo empleada en el modelo.

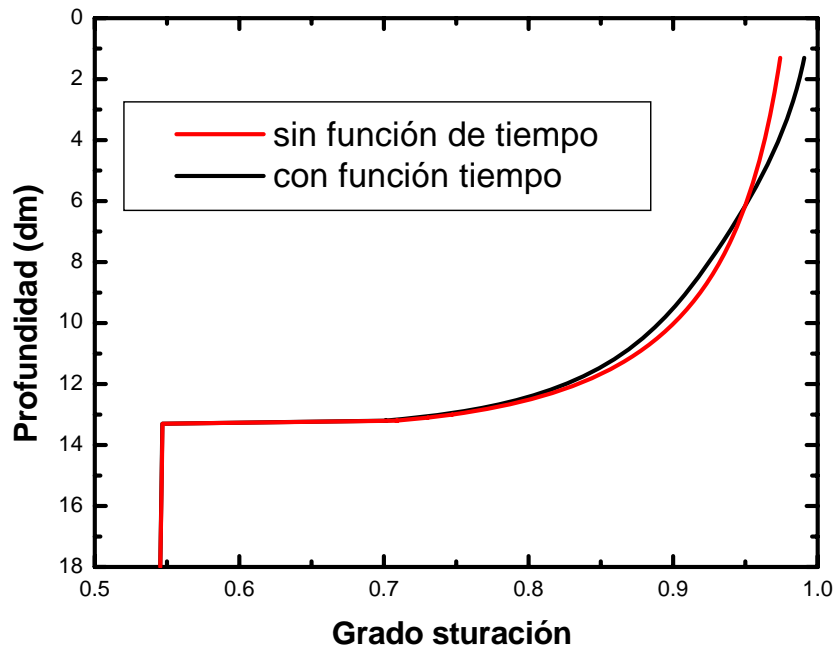


FIGURA 7.82: Comparación de la distribución espacial del grado de saturación considerando y sin considerar la función del tiempo de la recarga a los 30 años.

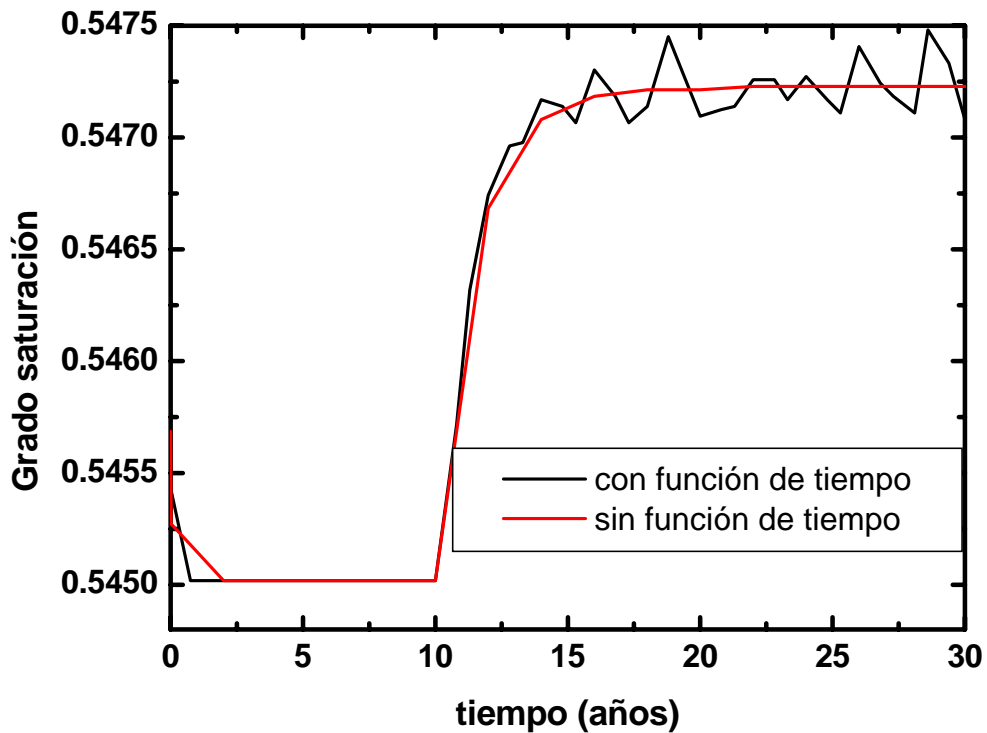


FIGURA 7.83: Comparación de la evolución temporal del grado de saturación considerando y sin considerar la función del tiempo de la recarga en la zona más próxima a la interfaz barrera/basura.

### 7.2.2.2) Modelo bidimensional multifásico no isoterma

Se ha realizado un análisis de sensibilidad frente a las variaciones en la presión de gas. Los resultados del modelo que se han explicado anteriormente muestran el comportamiento de la barrera no permitiendo la salida del gas por la superficie de la misma. A continuación se muestran los resultados obtenidos con el modelo permitiendo su salida.

Las siguientes figuras (7.84-7.99) muestran los resultados obtenidos con el modelo explicado en un epígrafe anterior pero manteniendo constante la presión del gas en la superficie de la barrera a 1 atm.

Al aumentar la temperatura en el sistema, aumenta la presión de gas, ya que tiene lugar más evaporación. Al encontrarse fija la presión del líquido en dicha superficie queda fijada la saturación en la superficie de la barrera. La evaporación será función exclusivamente de la temperatura en dicha zona.

En la zona interior de la barrera, donde no están fijas las presiones de líquido y gas, al llegar el agua percolada de la parte superior (baja la succión) y

al ir aumentando la temperatura desde las partes más bajas, se evapora más agua (aumenta la presión de vapor) de acuerdo con la ecuación psicrométrica.

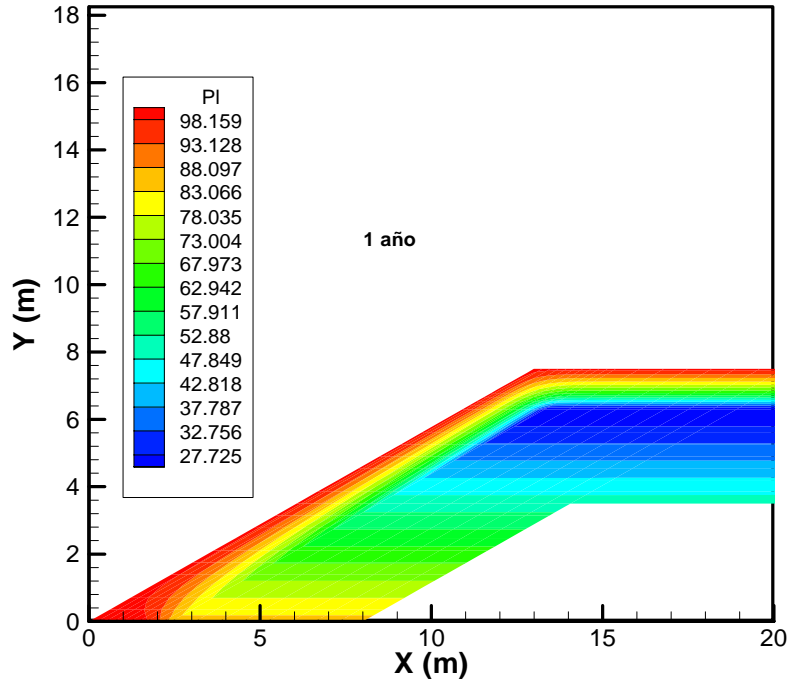


FIGURA 7.84 Distribución espacial de la presión de líquido (kPa) al cabo de 1 año

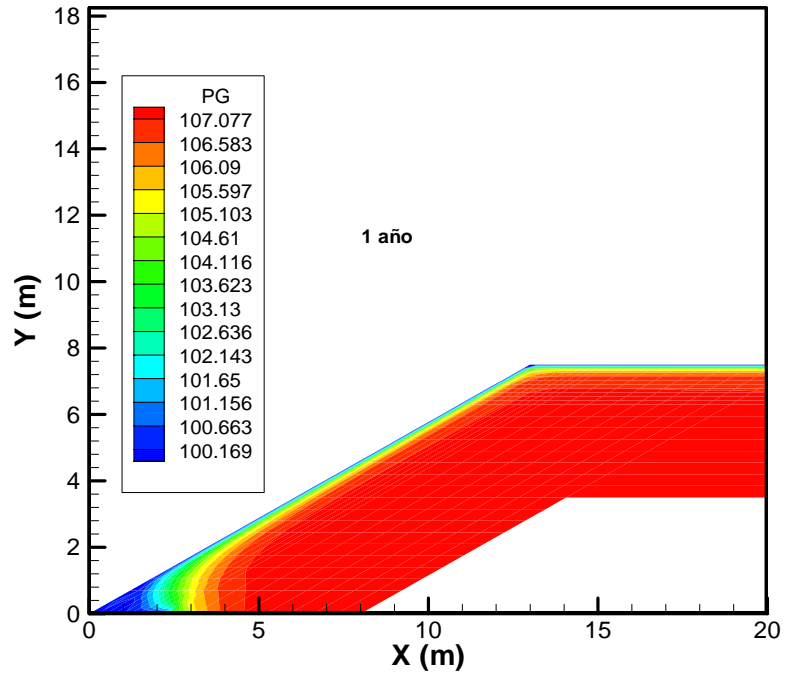


FIGURA 7.85 Distribución espacial de la presión de gas (kPa) al cabo de 1 año



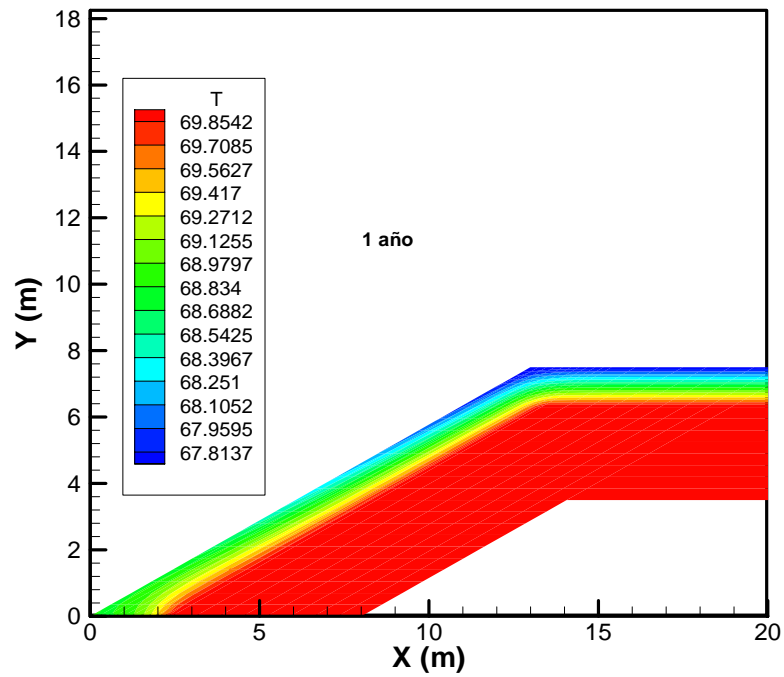


FIGURA 7.86. Distribución espacial de la temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) al cabo de 1 año

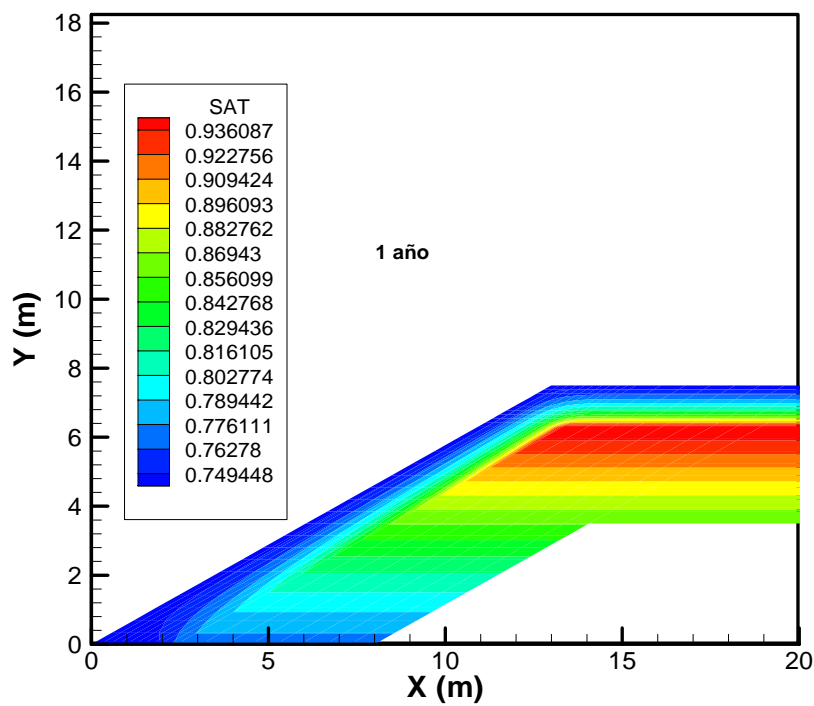


FIGURA 7.87. Distribución espacial del grado de saturación al cabo de 1 año

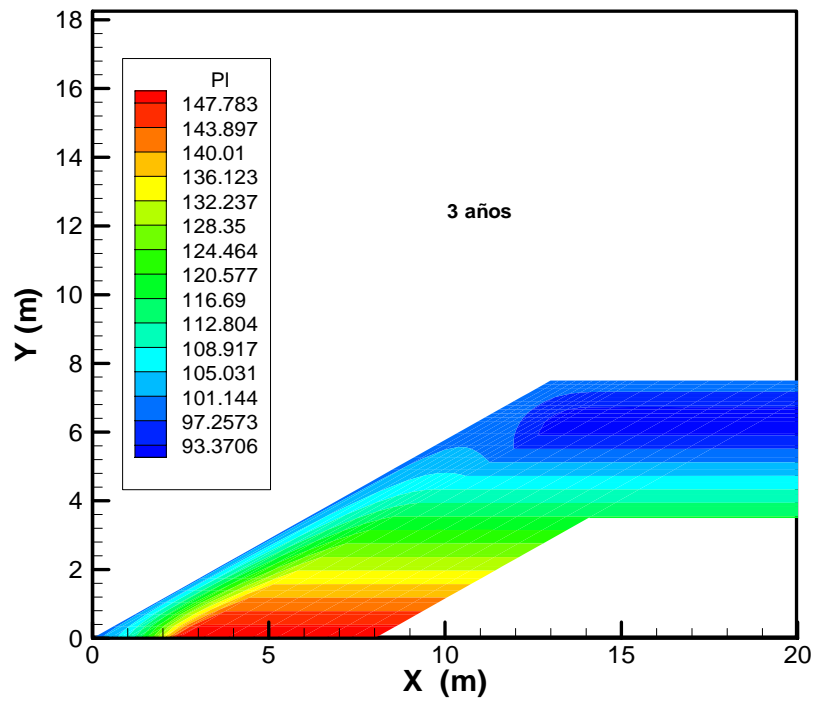


FIGURA 7.88. Distribución espacial de la presión de líquido (kPa) al cabo de 3 años.

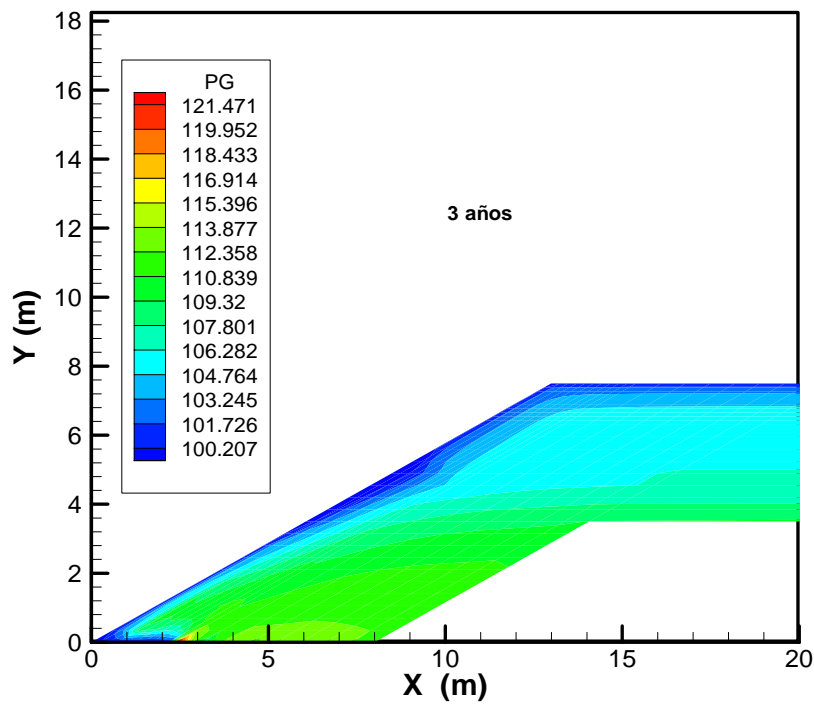


FIGURA 7.89. Distribución espacial de la presión de gas (kPa) al cabo de 3 años.

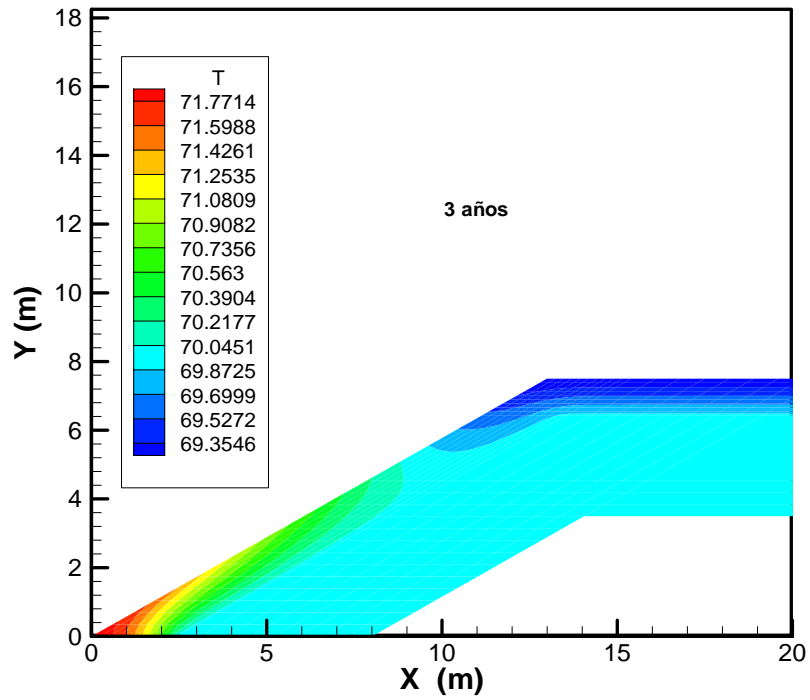


FIGURA 7.90. Distribución espacial de la temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) al cabo de 3 años

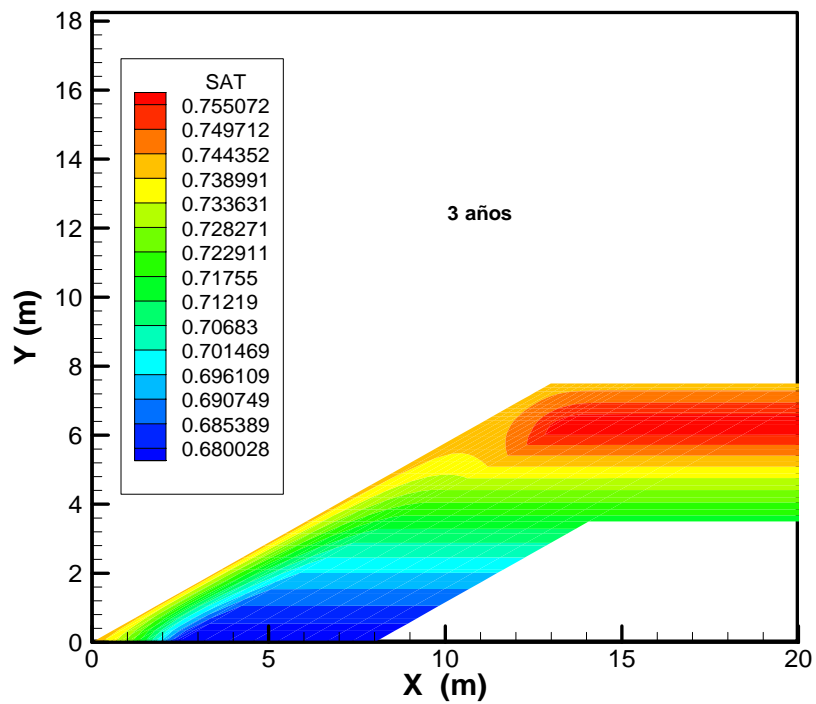


FIGURA 7.91. Distribución espacial del grado de saturación al cabo de 3 años

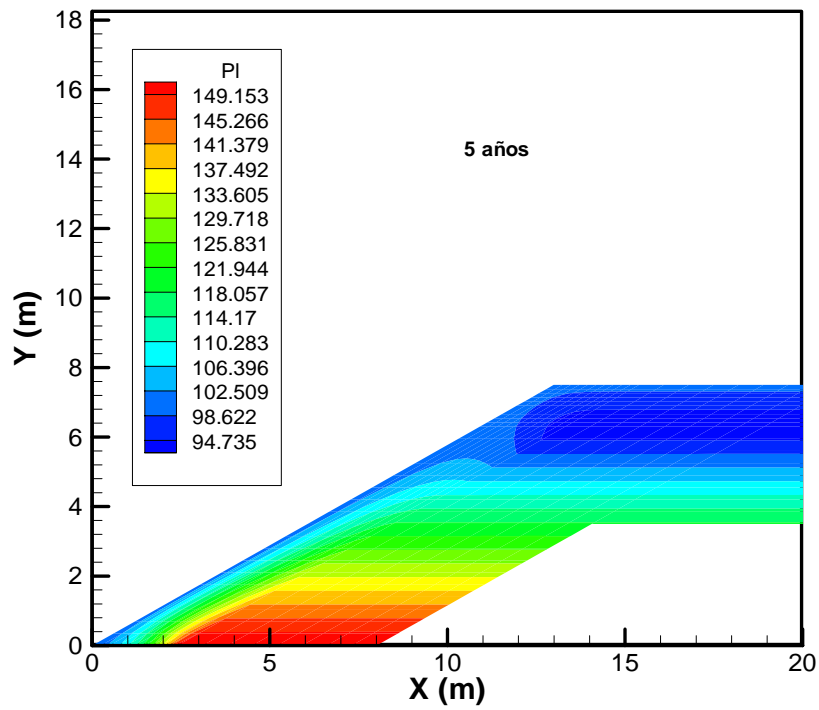


FIGURA 7.92. Distribución espacial de la presión de líquido (kPa) al cabo de 5 años.

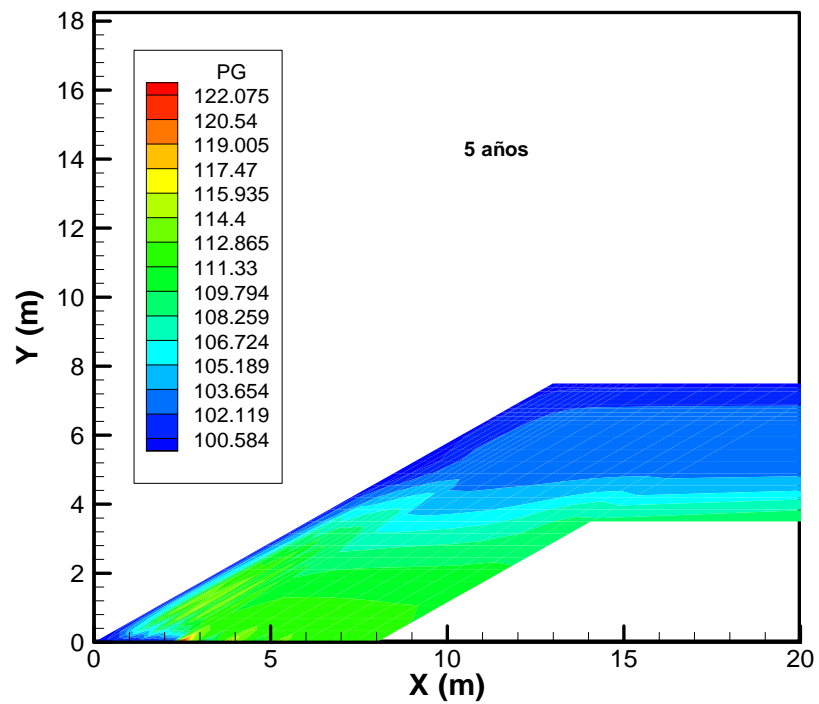


FIGURA 7.93. Distribución espacial de la presión de gas (kPa) al cabo de 5 años.

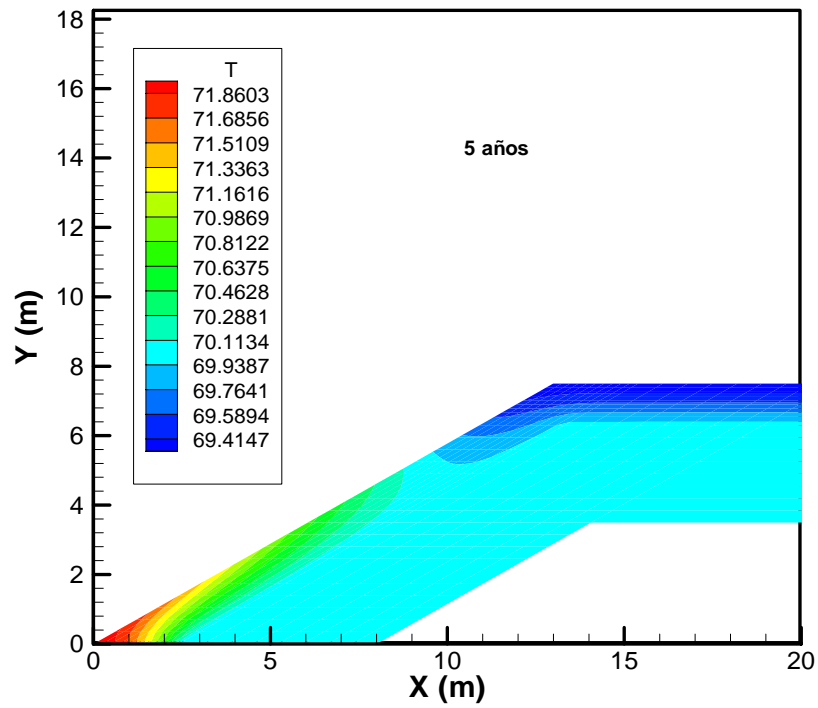


FIGURA 7.94. Distribución espacial de la temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) al cabo de 5 años

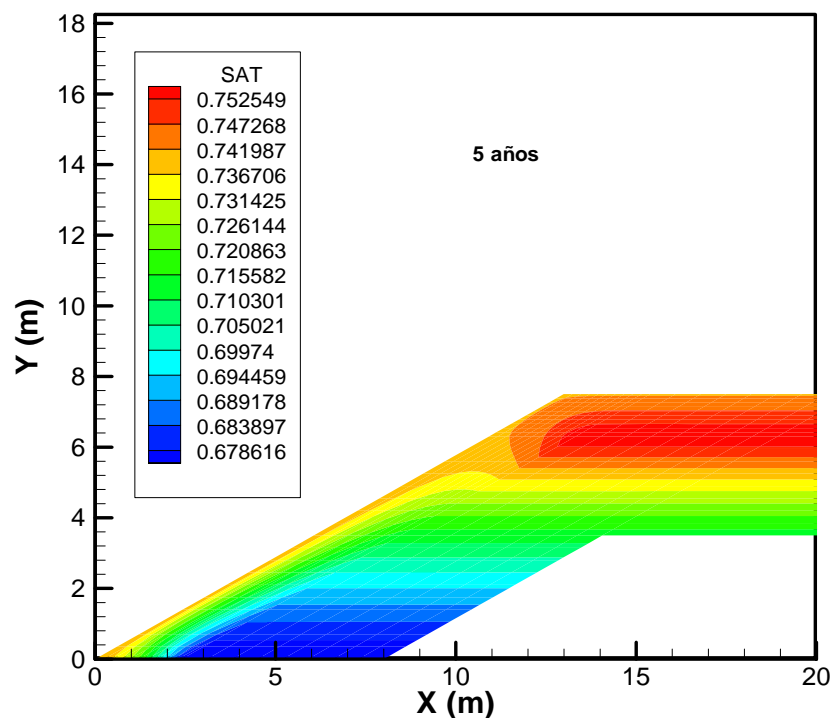


FIGURA 7.95. Distribución espacial del grado de saturación al cabo de 5 años

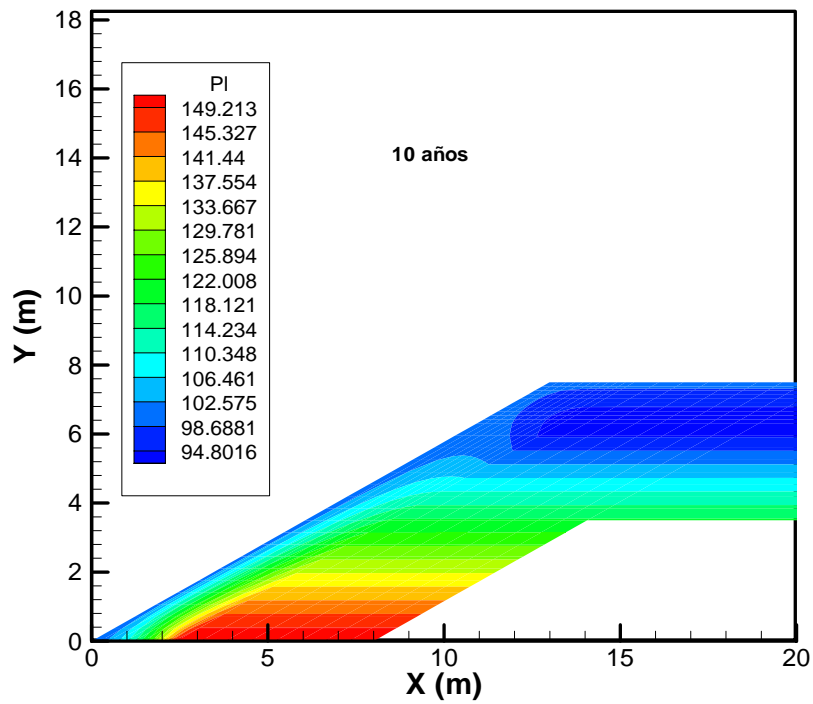


FIGURA 7.96. Distribución espacial de la presión de líquido (kPa) al cabo de 10 años

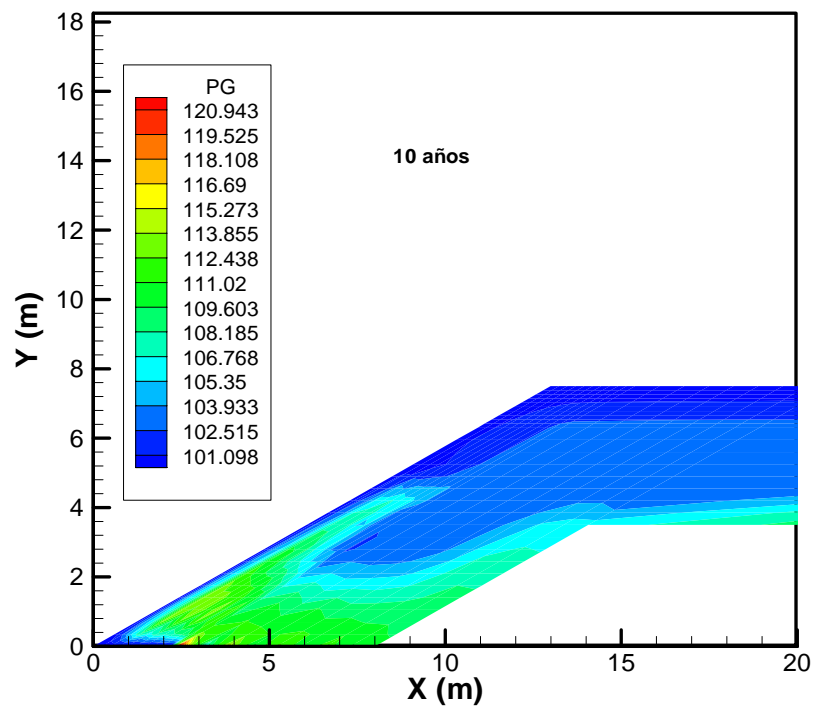


FIGURA 7.97. Distribución espacial de la presión de gas (kPa) al cabo de 10 años.

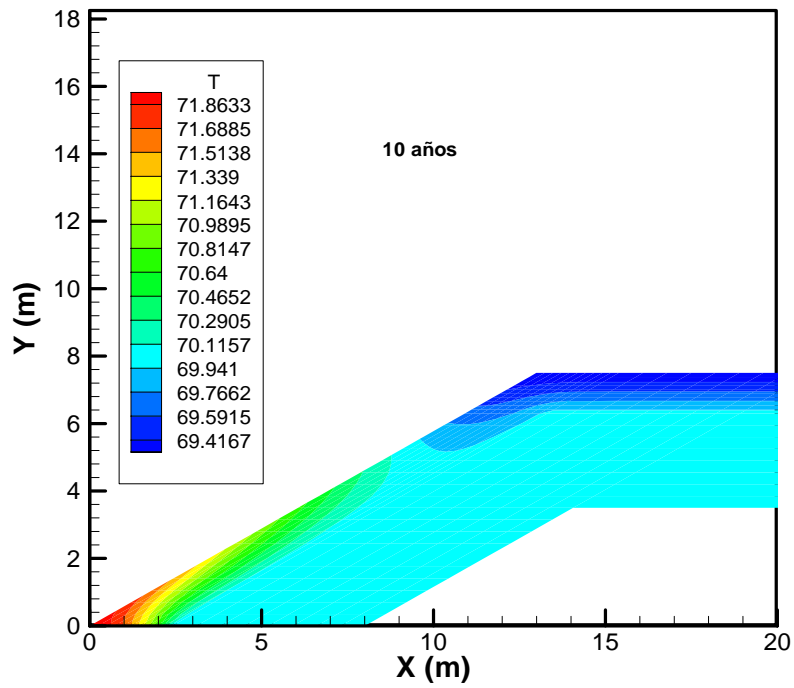


FIGURA 7.98. Distribución espacial de la temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) al cabo de 10 años

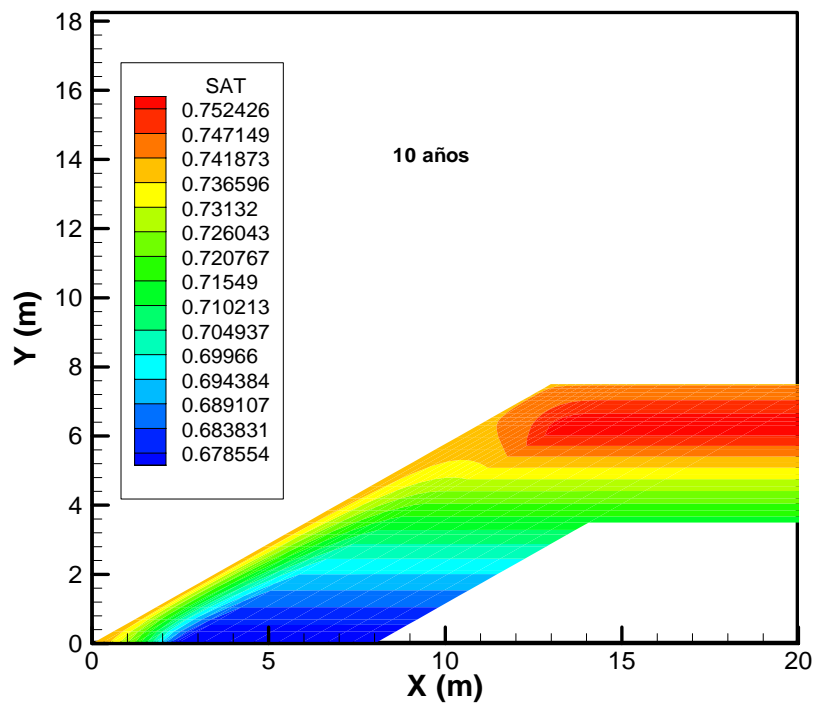


FIGURA 7.99. Distribución espacial del grado de saturación al cabo de 10 años

### 7.2.2.3) Modelo bidimensional multifásico isotermo

Las figuras 7.99 a 7.103. muestran un análisis de sensibilidad a la temperatura. Se ha supuesto que todos los nudos en contacto con la atmósfera se encuentran a 20°C.

En la figura 7.100 se observa un aumento progresivo de la temperatura desde la zona más superficial de la barrera hasta la zona correspondiente a los residuos.

La disminución de la temperatura en la zona más superficial se traduce en una disminución de la presión de gas ya que a temperatura tan baja no tiene lugar la evaporación.

En la figura 7.101, que representa la evolución espacial del grado de saturación alcanzado al cabo de 10 años, se observan valores mayores en la zona donde está colocado el drenaje, ya que al ser igual la presión de gas a la presión atmosférica, no hay succión.

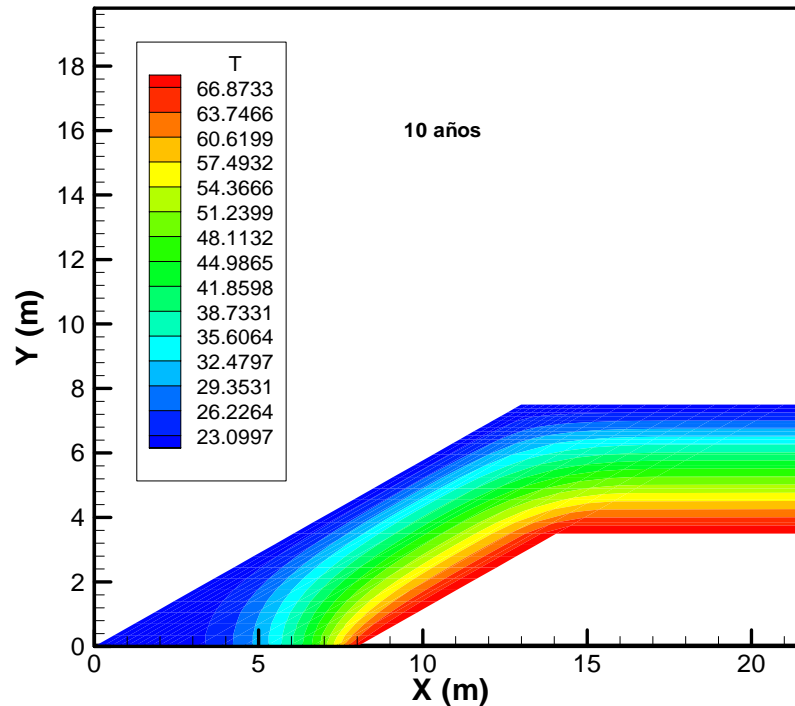


FIGURA 7.100. Distribución espacial de la temperatura (°C) al cabo de 10 años



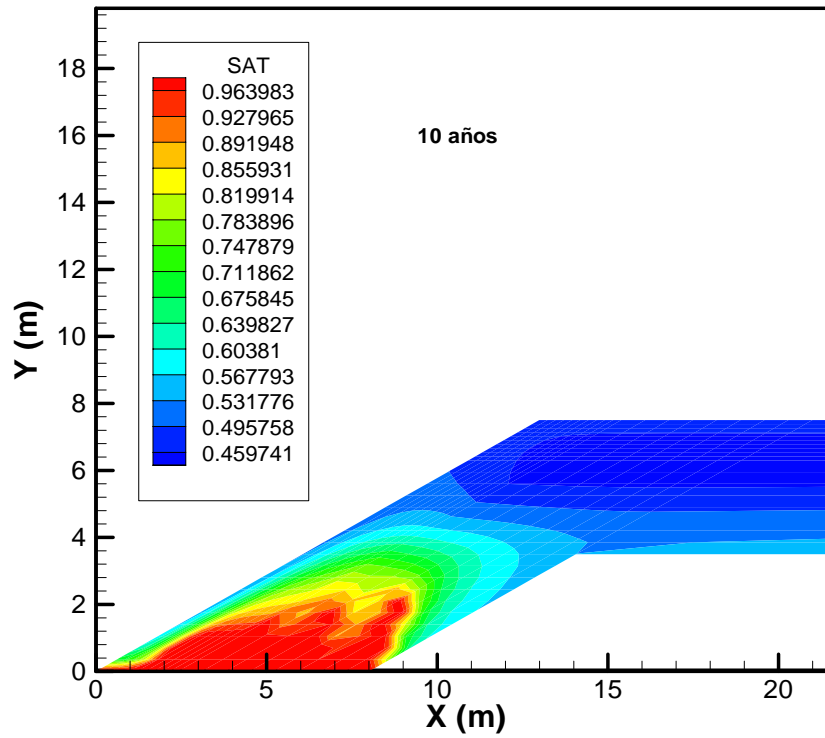


FIGURA 7.101. Distribución espacial del grado de saturación al cabo de 10 años

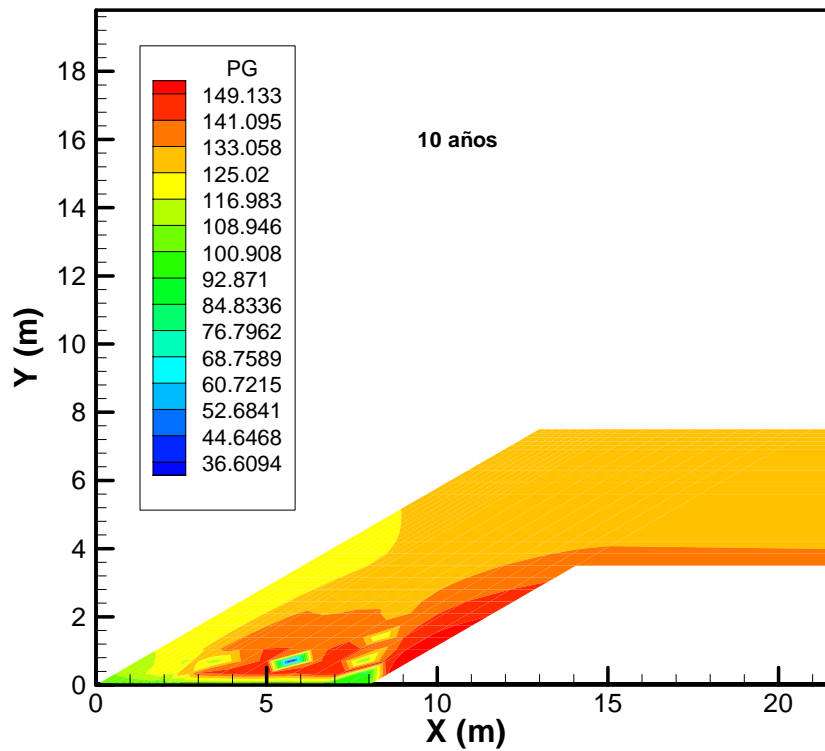


FIGURA 7.102. Distribución espacial de la presión de gas (kPa) al cabo de 10 años

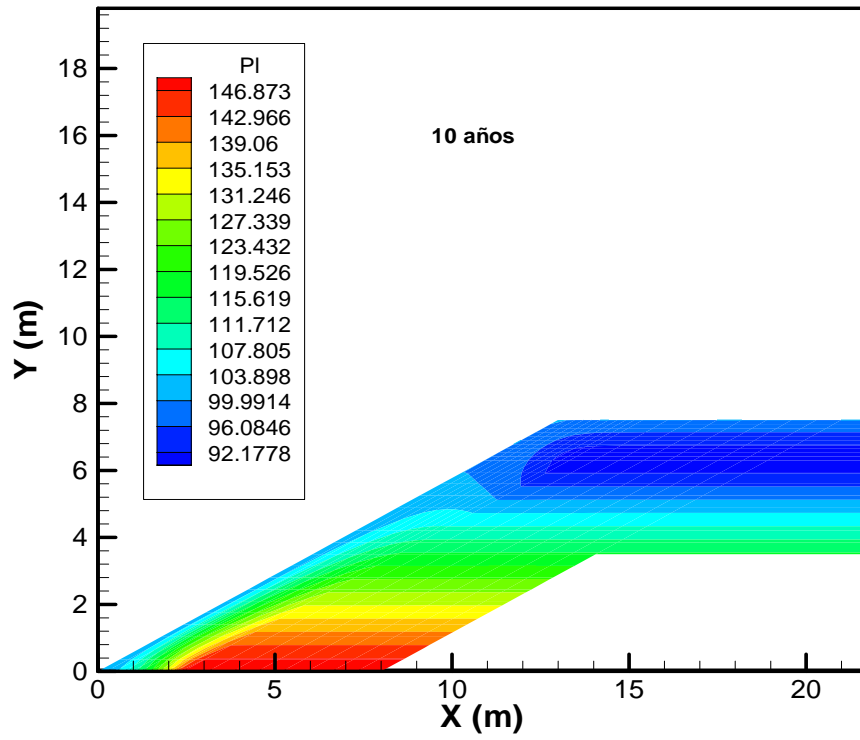


FIGURA 7.103. Distribución espacial de la presión de líquido (kPa) al cabo de 10 años.

*CAPÍTULO 8*  
*CONCLUSIONES Y*  
*FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN*

Del estudio de la caracterización geoquímica realizada en este trabajo y de la modelización llevada a cabo, se pueden extraer las conclusiones que se muestran a continuación. Así mismo, se plantean futuras líneas de investigación enfocadas al estudio de la viabilidad de aplicaciones concretas así como a completar el análisis de los procesos geoquímicos que tienen lugar en la barrera.

## 8.1 CONCLUSIONES

El elevado volumen de serrines de granito que cada año se genera en Galicia constituye un preocupante problema para el sector granitero, clave en la economía gallega. De modo resumido, la problemática de los serrines hace referencia a dos aspectos fundamentales: a) su clasificación como tipo de residuo (inerte o no) así como las características que estos materiales presentan y que los hacen aparecer como potenciales contaminantes del medio natural (pH y metales); b) la búsqueda de aplicaciones prácticas viables, tanto desde el punto de vista técnico como económico, de modo que se produzca su transformación de residuo a subproducto industrial.

Estas dos facetas constituyen los pilares de dos líneas de investigación a las que se ha dedicado una intensa actividad: la caracterización del residuo y su valorización a través de la búsqueda de usos prácticos.

Uno de las aplicaciones que se han planteado en esta tesis es la del empleo de los serrines como barrera de sellado y/o impermeabilización de vertederos.

A continuación se resumen las conclusiones más destacables obtenidas en las dos etapas de este trabajo:

### 8.1.1 CARACTERIZACIÓN

□ El serrín de granito es un material de composición granítica, tamaño de grano fino, con baja plasticidad y sin tendencia a la expansividad. La mineralogía de los serrines está constituida mayoritariamente por cuarzo, microclina, plagioclasa, biotita, moscovita y clorita así como otros minerales secundarios formados durante el secado y carbonatación de los serrines (calcita) o bien como producto de la oxidación de la granalla y virutas de fleje (green rust).

□ los serrines de granito están constituidos por partículas minerales que, en su mayoría, no pertenecen a los minerales de la arcilla. La superficie específica BET de los serrines es significativamente inferior a la observada en materiales naturales de igual tamaño de grano.

□ Desde el punto de vista de la agresividad de las aguas resultantes de la interacción con serrines de granito, se puede constatar que los contenidos asociados a cada una de las especies consideradas están muy por debajo del grado de agresividad débil, tal y como ha sido definido por la Instrucción de Hormigón Estructural, EHE

□ La exposición al aire de los serrines en capas delgadas húmedas puede conducir a la oxidación de la granalla que contiene y dar lugar al desarrollo de costras de oxidación (*hardpans*). Cuando éstas se forman dentro de los propios serrines, pueden mejorar su resistencia puesto que presentan mayor cohesión y su rugosidad superficial es muy alta. Estas costras contribuyen a impermeabilizar la superficie, limitando la infiltración de agua y mejorando la resistencia a la erosión de los serrines expuestos en taludes por acción de la escorrentía superficial. La presencia de los oxihidróxidos de Fe entre la mineralogía de los serrines de granito favorece la atenuación de la eventual contaminación por metales producida en los serrines así como ejerce un papel de mejora de la calidad de aguas cuando éstas incorporen contaminantes susceptibles de reducción electroquímica.

□ Los serrines de granito pueden considerarse residuos inertes pese al elevado pH de las aguas de lixiviación. Como se ha explicado con anterioridad, el elevado pH de esas aguas es corregido con rapidez por las aguas naturales, sin perjudicar su calidad.

□ De acuerdo con las condiciones de pH medidas en los serrines así como las de potencial redox impuesta por la existencia de partículas de acero parcialmente oxidada a hidróxidos de Fe, cabe esperar que la práctica totalidad del Cr presente en los lixiviados y en las aguas intersticiales de los serrines de granito sea  $\text{Cr}^{+3}$ , es decir, no tóxico. Además, las especies de Cr reducidas son susceptibles de coprecipitar junto con oxihidróxidos de Fe y una amplia gama de metales, lo cual limita el ya de por sí limitado potencial contaminante de los serrines.

□ Las características físico-químicas y mineralógicas de los serrines de granito (incluyendo la marcada alcalinidad de las aguas de lixiviación) constituyen una garantía de inmovilidad para la mayor parte de metales considerados en el estudio, motivo por el cual no cabe esperar afecciones al medio natural.

□ Una parte muy significativa de los metales presentes en los serrines de granito así como los analizados en las aguas de lixiviación tienen su origen último en los minerales de las rocas aserradas. Sin embargo, algunos de ellos pueden ser aportados también por el proceso de elaboración.

□ Del sondeo realizado para el estudio de la longevidad de los serrines de granito, en el que se ha estudiado el material que ha resultado de la acumulación de serrines a lo largo de un periodo de tiempo cercano a los 8 años, las conclusiones permiten establecer que, dentro del ámbito temporal de una década, los serrines de granito, en condiciones de almacenamiento natural, no experimentan modificaciones significativas en sus propiedades y/o comportamiento.

□ Se ha observado una marcada estratificación en el relleno. A lo largo de la caracterización del material en el sondeo realizado, se han diferenciado dos capas, una por encima de los 7 metros y otra por debajo. La composición química manifiesta cambios destacados a esa profundidad. Esta estratificación puede deberse a diferentes métodos seguidos en el proceso de corte de los serrines a lo largo de los años.

□ En cuanto a los resultados relativos a las aplicaciones prácticas en ingeniería civil se ha concluido que los valores de permeabilidad obtenidos permiten establecer la idoneidad de los serrines de granito como material para impermeabilización y sellado, de acuerdo con el D 1481/2001, de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero (Ministerio de Medio Ambiente, 2001).

□ **Este trabajo, junto con otro desarrollado en el contexto de esta línea de investigación, ha contribuido a la inclusión de los serrines de granito en la categoría de residuos inertes según la Instrucción Técnica de Residuos ITR/01.0/04, de la Consellería de Medio Ambiente de la Xunta de Galicia. Dicha instrucción, de acuerdo con lo establecido en el artículo 3º de la Directiva 1999/31/CE, relativa al vertido de residuos permite, entre otros, “la utilización de residuos inertes adecuados en obras de restauración/acondicionamiento y colmatación, o con fines de construcción, en vertederos”.**

### 8.1.2. MODELIZACIÓN

□ Resaltar la importancia de considerar un modelo hidrológico para el cálculo de la cantidad de agua de lluvia que entra en la barrera como recarga, puesto que de toda el agua que cae en forma de precipitación solo un porcentaje llega a la barrera como agua de recarga.

□ Según se estime la recarga, bien sea considerando una función de tiempo o no, variará la entrada de la recarga en la barrera, aunque esta variación es muy pequeña.

□ Los resultados obtenidos con los modelos hidrodinámicos constatan que con la permeabilidad supuesta ( $K = 10^{-9}$  m/s) la barrera no llega a saturarse transcurrido un periodo de tiempo de 30 años. Es importante considerar la posibilidad de diferentes

permeabilidades, ya que con ellas variará el grado de saturación alcanzado en la barrera. Para valores altos de permeabilidad ( $10^{-7}$  m/s) se alcanza rápidamente el régimen estacionario, lo que se traduce en valores del gradiente de succión bajos al ser la permeabilidad muy alta. Por el contrario, con el valor de permeabilidad más bajo ( $10^{-9}$  m/s), el gradiente aumenta; el efecto es como si se retuviese el frente de hidratación y se “agolpase” el agua generando un frente más abrupto. Cuando el agua alcanza el residuo, rápidamente se percolada ya que la permeabilidad es mucho más alta ( $K=1 \cdot 10^{-5}$  m/s).

- Con el modelo de flujo multifásico se ha evaluado la influencia del gas y del vapor generado en la barrera. De los resultados obtenidos se observa como debido al proceso de evaporación que tiene lugar en la barrera, como consecuencia de las temperaturas alcanzadas como resultado de las reacciones de descomposición de la materia orgánica y fermentación, el grado de saturación es menor.

- Destacar la precipitación en la superficie de la barrera de la fase mineral de níquel y hierro. La precipitación de estos minerales en la superficie de la barrera reduce la movilidad de las especies acuosas, reduciendo así la posible contaminación del medio natural.

- La solubilidad del molibdeno está marcada por la fase mineral powellita. Las concentraciones de molibdeno alcanzadas al cabo de 30 años en la barrera son muy bajas.

- Del modelo de transporte reactivo puede concluirse que el sistema geoquímica conformado por los serrines de granito es capaz de controlar de forma eficaz la composición del sistema dentro del ámbito y temporal de los 30 años. Ello es de interés en relación con el diseño y precisión del rendimiento de la susodicha barrera.

Este trabajo permita aportar futuras líneas de trabajo, pasando a una escala mayor de ejecución de proyecto de construcción piloto.

## 8.2 FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACIÓN

Dada la importancia socioeconómica del sector granitero y una vez determinadas las características del material se abren nuevas e interesantes líneas de investigación enfocadas al estudio de la viabilidad de aplicaciones concretas así como a completar el análisis de los procesos geoquímicos que tienen lugar en la barrera.

La caracterización realizada hasta el momento permite establecer usos prácticos para los serrines de granito. No obstante, su aplicación requiere aún estudios que vayan más allá de la escala del laboratorio. A tal efecto, se llevarán a

cabo ensayos a escala (proyecto ya concedido por la CICYT) y ensayos piloto, en cuanto a su uso como barrera de sellado e impermeabilización. El alcance temporal del modelo reducido es inferior a la vida de servicio atribuible a las barreras. Por ello, tras conocer y modelizar satisfactoriamente el comportamiento del material bajo condiciones realistas, es importante hacer un ejercicio prospectivo del comportamiento a largo plazo de las estructuras analizadas, tanto desde su punto de vista hidrodinámico como geoquímico.

Los modelos reducidos, los ensayos de campo y la modelización de los resultados obtenidos aportarán información muy valiosa en relación con el comportamiento de los serrines como material para el sellado/impermeabilización.

Con las medidas obtenidas a partir de los ensayos de laboratorio se realizarán análisis y se modelizarán los ensayos de laboratorio. De este modo se determinarán los parámetros orientados a enunciar las leyes constitutivas de los serrines (modelo de comportamiento) y para la cuantificación de los efectos térmicos sobre la barrera.

Para llevar a cabo la modelización de la barrera hay que tener en cuenta dos aspectos concretos: la determinación de los caudales de filtración y el análisis de las características químicas del agua que atraviese la barrera así como las reacciones químicas implicadas (disolución/precipitación, considerando equilibrio químico o cinética según las fases minerales consideradas así como la adsorción de metales,...). Hasta el momento, dada la complejidad del problema, no se habían considerado procesos de cinética ni de adsorción. Se ha comprobado que para el caso de algunos minerales tiene relevancia la consideración o no de la cinética, así como elementos que son susceptibles de sufrir procesos de adsorción.

Una de las líneas de investigación que se está desarrollando en la actualidad con los serrines de granitos es su aplicación como estabilizante de residuos. El estudio de dicha aplicación se está llevando a cabo dentro del marco del proyecto financiado por la Fundación Arao bajo el título "*Almacenamiento de los residuos de fuel y su reciclaje como elemento de construcción*". Se trata de propuestas innovadoras para afrontar el problema de la gestión y utilización de residuos de la actividad minera vinculada a la explotación de rocas ornamentales. Otra de las aplicaciones que se tienen en cuenta en la actualidad es la utilización de estos materiales en obras de tierra y lineales (terraplenes, rellenos, filler..). Se están llevando a cabo diversos ensayos y modelos para su viabilidad. Esta aplicación será una de las más importantes gracias a la ingente cantidad de material que se necesita para dichas obras.



## **BIBLIOGRAFÍA**

- A.G.G. (1997). La piedra y su entorno: Galicia. Catálogo de variedades.
- A.N.G.E. (2002). 5º seminario técnico del granito; Asociación Nacional de Graniteros Españoles; Bilbao
- Bagchi, A. (1994). Design, construction and monitoring of landfills; Wiscosin Department of natural resources. John Wiley and Sons, Inc.; 528 pp.
- Bakken, A.K.; Gautneb, H.; Sveistrup, T. Y Myhr, K. (2000) Crushed rock and mine tailings applied as K fertilizers on grassland; *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 56, p. 53-57
- Barrientos, V., Juncosa, R., Vázquez, A., Delgado, J.(2004). Caracterización de las propiedades morfológicas, físico-químicas y geotécnicas básicas de los serrines de corte de granito de O Porriño, Pontevedra. Simposio sobre Geotecnia Ambiental y Mejora del Terreno. P. 125-136
- Bethke, C.M. (2004) The Geochemist's Workbench ® Release 5.0. *GWB Referente Manual*, 225 pp.
- Bigham JM., Fitzpatrick, R. & Schulze, D. (2002) Iron Oxides. In: Dixon, JB and Schulze, DG (eds), *Soil Mineralogy with Environmental Applications. Soil Science Society America Book Series*, SSSA, Madison, Wisconsin, No. 7, pp. 323-366.
- Bolland, M.D.A. y Baker, M.J. (2000) Powdered granite is not an effective fertilizer for clover and wheat in sandy soils from Western Australia; *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 56, p. 59-68
- Brantley, S.L. y Mellot, N.P. (2000) Surface area and porosity of primary silicate minerals; *American Mineralogist* 85; p. 1767-1783
- Brunauer, S.; Emmett, P.H. & Teller, E. (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers; *Journal of Dispersion Science and Technology* 60:309-319
- Capdevila, R. Y Floor, P. (1970). Les Différents types de granties hercyniens et leur distribution dans le nord-ouest de l'Espagne. *Bol. Geol. y Min. t. LXXXI-II-III*.
- Carro, D.; Delgado,J.; Vázquez, A.; Barrientos,V.; Juncosa, R. (2005) Final Disposal of the Wastes Associated to the Oil Spill of the Tanker Prestige through its Stabilization with Quicklime and Granite Fines. Congreso INCEED 2005

Consellería de medioambiente (2003) Plan de Xestión de Residuos Industriais e Solos Contaminados de Galicia; Consellería de Medio Ambiente; Xunta de Galicia; 152 pp

Carro, D; Martínez-Abella, F.; Pardo, P.; Vázquez, E.; Fonteboa, B.G. (2005) Recycling of wastes associated with the Prestige oil spill through incorporation into cement based-mixtures. Congreso INCEED 2005

Carro, D.; Fonteboa, B.G.; Martínez, I.; Vázquez, C.; Martínez, F.; Barrientos, V.; Vázquez, A.; Juncosa, R.; Delgado, J.; Pardo, P.; Barra, M; Vázquez, E. (2005) Fabricación de mortero y hormigón a partir del reciclaje del fuel del Prestige. Congreso ACHE 2005

Consellería de medioambiente (2004) Instrucción Técnica de Residuos ITR/01.0/04, de la Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental de la Consellería de Medio Ambiente, referente a la gestión de residuos de elaboración de rocas ornamentales

Cornell, R.M. y Schwertmann, U. (2000) The iron oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses; Wiley-VCH; 664 pp.

Coroneos, P.; Hisinger, P. y Gilkes, R.J. (1996) Granite powder as a source of potassium for plants: a glasshouse bioassay comparing two pasture species; Fert. Res. 143-152

Driscoll, C.T.; Baker, J.P.; Bisogni, J.J. Jr. y Schofield, C.L. (1984) Aluminum speciation and equilibria in dilute acid surface waters of the Adirondack Region of New York State, en Bricker, O.P., Ed. Geological Aspects of Acid Deposition; Boston, Butterworth Publishers, p. 55-76

Duchesne, J. y Reardon, E.J. (1995) Measurement and prediction of portlandite solubility in alkali solutions. Cement & Concrete Research 25 (5), p. 1043-1053

Eary, L.E. y Rai, D. (1988) Chromate removal from aqueous wastes by reduction with ferrous iron. Environmental Science & Technology 22(8), p. 972-977

Erbs, M., Hansen, H.C.B. y Olsen, C.E. (1999) Reductive dechlorination of carbon tetrachloride using iron(II) and iron(III) hydroxide sulfate (green rust). Environmental Science & Technology 33, p. 307-311

Ferrero Arias, A. (1996) Yacimientos de rocas y minerals industriais en Galicia: su explotación; Tierra y Tecnología 12, p. 21-31.

- Floor, P. (1966). Petrology of an aegirine-riebeckite gneiss-bearing part of the Heiperian massif: The Galiñeiro and the surrounding areas, Vigo, Spain. *Leids Geol. Meded.* Vol. 36, pp.1-204
- Fraser, J. y McBride, R.A. (2000) The utility of aggregate processing fines in the rehabilitation of dolomite quarries; *Land Degradation & Development* 11, p. 1-17
- Gallega de Urbanismo y Arquitectura S.L. (1997) *A pedra de Galicia*. Xunta de Galicia (Ed.)
- Géhin A.; Ruby C.; Abdelmoula M.; Benali O.; Ghanbaja J.; Refait Ph. y Génin J. M.R. (2002) Synthesis of Fe(II-III) hydroxysulphate green rust by coprecipitation; *Solid State Science* 4, p. 61–66
- Génin, J.M.R.; Refait, Ph.; Simon, L.; y Drissi, S.H. (1998) Preparation of Eh-pH diagrams of Fe(II)-Fe(III) green rust compounds; hyperfine interaction characteristics and stoichiometry of hydroxy-chloride-sulphate and -carbonate; *Hyperfine Interactions* 111, p. 313-318
- Génin, J.M.R.; Refait, Ph.; Bourrie, G.; Abdelmoula, M. y Trolard F. (2001) Structure and stability of the Fe(II)–Fe(III) green rust “fougerite” mineral and its potential for reducing pollutants in soil solutions; *Applied Geochemistry* 16, p. 559–570
- Gonzalo, F. y García, F. 1987. Caracterización de los granitoides del Macizo Hespérico (parte española) en cuanto a su potencialidad como rocas ornamentales. *Roc. Máquina*, 4<sup>o</sup> trimestre
- Greenspan, L. (1977) Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions; *Journal of Research, National Bureau of Standards* 81a, pp 89-96
- Hansen, H.C.B.; Borggaard, O.K. y Sorensen, J. (1994) Evaluation of the free energy of formation of Fe(II)–Fe(III) hydroxide–sulfate (green rust) and its reduction of nitrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 12, p. 2599–2608.
- Hansen, H.C.B.; Koch, C.B.; Nancke-Krogh, H.; Borggaard, O.K. y Sorensen, J. (1996) Abiotic nitrate reduction to ammonium: Key role of green rust. *Environmental Science & Technology* 30, p. 2053–2056.
- Harley, A.D. y Gilkes, R.J. (2000) Factors influencing the release of plant nutrient elements from silicate rock powders: a geochemical overview; *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 56, p. 11-36

Hem, J.D. (1992) Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2254; 263 pp.

Hildebrand, E.E. y Schack-Kirchner, H. (2000) Initial effects of lime and rock powder application on soil solution chemistry in a dystic cambisol – results of model experiments; *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 56, p. 69-78

ICAR (2000) An Investigation of the Status of By-Product Fines in the United States; International Center for Aggregate Research Report 101-1

IGME (1981) Mapa geológico de España. Hoja Vigo ( 223/ 4-11)

IGME (1981) Mapa geológico de España. Hoja Puenteareas (224/ 5-11)

IGME (1981) Mapa geológico de España. Hoja Tuy (261/ 4-112)

IGME (1981) Mapa geológico de España. Hoja Salvatierra de Miño (262/ 5-12)

Irmay, S. (1954). On the hydraulic conductivity of insaturated soils. *Trans of the American Geophysical Union* 35, 463-468

Johnston, J. y Grove, C. (1931) The solubility of calcium hydroxide in aqueous salt solutions. *J. Amer. Chem. Soc.* 53, p. 3976

Juncosa, R. y Navarro, V., (1999). Manual de usuario del programa FADES-CORE V0.0a. 70-ULC-H-5-0006. E.T.S.I. Caminos, Canales y Puertos. Universidad de La Coruña. 151 pp.

Juncosa, R., Huguet, L., Ares, J. y García, M. (2001). VISUALBALAN© V.2: Código interactivo para la realización de Balances Hidrológicos y la estimación de la Recarga considerando precipitación nival.

Juncosa, R. y Delgado, J. (2003). CORE-DECAY: A code for non-isothermal water flow and reactive solute transport including radioactive decay. Users manual. E. T. S. I. Caminos, Canales y Puertos. Universidad de La Coruña.

Kolthoff, I.M. y Stenger, V.A. (1934) The Solubilities of Calcium Hydroxide, Calcium Iodate, and Ammonium Perchlorate in Dilute Ammoniacal Solutions. *J. Physic. Chem.* 38, p. 639

Langmuir, D.M. (1997) *Aqueous Environmental Geochemistry*; Prentice Hall, 600 pp.

Legrand L., Abdelmoula M., Géhin A., Chaussé A., y Génin J.M.R. (2001) Electrochemical formation of a new Fe(II)-Fe(III) hydroxy-carbonate green rust: characterisation and morphology; *Electrochimica Acta* 46, p. 1815–1822.

Leonardos, O.H.; Teodoro, S.H. y Assad, M.L. (2000) Remineralization for sustainable agriculture: A tropical perspective from a Brazilian viewpoint; *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 56, p. 3-9

Li, Y. y S. Gregory. (1974). Difusión of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 38, 703-714.

Lide, R. (Ed.) (1996-1997) *Handbook of chemistry and Physics*. 77<sup>th</sup> edition

López Jimeno, C.(Ed.)(1996) *Manual de rocas ornamentales*. LOEMCO-FEPN, 696 páginas

Manning, B.A.; Hunt, M.L.; Amrhein, C. y Yarmoff, J.A. (2002) Arsenic(III) and arsenic(V) reactions with zerovalent iron corrosion products; *Environmental Science & Technology* 36(24), p. 5455-5461

McGill I. R., McEnaney B., y Smith D. C. (1976) Crystal structure of green rust formed by corrosion of cast iron. *Nature* 259, 1521–1529

Menezes, R. R.; Ferreira, H.S.; Neves, G.A. y Ferreira, H.C. (2002) The use of granite wastes as ceramic raw materials; *Cerámica* 48, p. 92-101

Ministerio de la Presidencia (1998) Ley 10/1998 de residuos, de 21 de abril. *Boletín Oficial del Estado* 96, 22/4/1998

Ministerio de la Presidencia (2003) Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. *Boletín Oficial del Estado* 45, 21/2/2003

Ministerio de Medio Ambiente (2001) Real Decreto 1481/2001, de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero; *Boletín Oficial del Estado* 25, 29/1/2002

OIML (1996) The scale of relative humidity of air certified against saturated salt solutions. *Organization Internationale de Métrologie Légale – International Recommendation*; OIML R 121, 11 pp.

O'Loughlin, E.J. y Burris, D.R. (2004) Reduction of halogenated ethanes by green rust ; Environmental Toxicological Chemistry 23(1), p. 41-48

Ona-Nguema, G.; Carteret, C.; Benali, O.; Abdelmoula, M.; Génin, J.M. y Jorand, F. (2004) Competitive formation of Hydroxycarbonate Green Rust 1 versus Hydroxysulphate Green Rust 2 in *Shewanella putrefaciens* cultures; Geomicrobiology Journal 21(2), p. 79-90

Palmer, C.D. y Puls, R.W. (1994) Natural attenuation of hexavalent chromium in groundwater and soils ; U.S. Environmental Protection Agency EPA/540/5-94/505 ; 12 pp.

Pal, C.J.; Khan, F.A. y Puls, R.W. (2002) In situ reduction of chromium contaminated groundwater, soils, and sediments by sodium dithionite. En D.L. Naft, S.J. Morrison, J.A. Davis y C.C. Fuller (Eds.) Handbook of groundwater remediation using permeable reactive barriers; Academic Press, p. 465-493

Peña, E.; Suárez, J.; Sánchez-Tembleque, F.; Jácome, A. y Puertas, J. (2004) Characterization of polluted runoff in a granite mine (Galicia, Spain); en A.P. Jarvis, B.A. Dudgeon y P.L. Younger: Proceedings del Simposium Mine Water 2004; Vol 1; p. 185-193

Pereira, J. (2000) Utilização do residuo de corte de granito (RCG) como adição para produção de concretos; Tesis Doctoral, Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 135 pp.

Peulon S.; Legrand L.; Antony H. y Chaussé A. (2003) Electrochemical deposition of thin films of green rusts 1 and 2 on inert gold substrate. Electrochem. Comm. 5, p. 208-213.

Pintado, X. (2002) Comportamiento termo-hidro-mecánico de arcillas expansivas. Tesis doctoral inédita; Universitat Politècnica de Catalunya; 291 pp.

Refait, Ph.; Drissi, S.H. y Pytkiewicz, J. (1997) The anionic species competition in iron aqueous corrosion: Role of various green rust compounds; Corrosion Science 39, p. 1699-1710

Ribeiro, A. 1974 Contribution á l'étude tectonique de Tras -os- Montes oriental. Mem. Ser. Geol. Portugal, 24.

Richards, L.A. (1969) Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. U.S. Salinity Laboratory Staff. Agriculture Handbook 60

Romero, E.; Gens, A. y Lloret, A. (2001) Temperatura effects on the hydraulic behavior of fan unsaturated clay. *Geotechnical and Geological Engineering* 19, p. 311-332

Santamarina, J.C.; Klein, K.A.; Wang, Y.H. y Prencke, E. (2002) Specific surface: determination and relevance; *Canadian Geotechnical Journal* 39:233-241

Schwertmann, U.; Gases, U. y Sticher, H. (1989) Chromium-for-iron substitution in synthetic goethites; *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, p. 1293-1297

Silva, S.A. (1998) Caracterização do resíduo da serragem de blocos de granito – Estudo do potencial de aplicação na fabricação de argamassas de assentamento e de tijolos de solo-cimento. Tesis Doctoral, Universidade Federal do Espírito Santo; 159 p.

Simunek, J. y D. Suarez (1993) UNSATCHEM-2D: Code for simulating two dimensional variably saturated water flow, heat transport, carbon dioxide production and transport, and multicomponent solute transport with major ion equilibrium and kinetic chemistry. User's manual. U.S. Department of Agriculture, Riverside, California,

Simunek, J. y D. Suarez (1994) Two dimensional transport model for variable saturated porous media with major ion chemistry. *Water Resour. Res.* 30(4) 1115-1133

Silva, B.; Barral, M.T.; García-Rodeja, E. y Vázquez, N. (2000) Evaluación del uso de lodos graníticos como enmienda y fertilizante de suelos ácidos. Informe Departamento de Edafología y Química Agrícola; Universidad de Santiago de Compostela, 88 pp.

Smedley, P.L. y Kinniburgh, D.G. (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters; *Applied Geochemistry* 17, p. 517-568

Srinivasan, P.T.; Viraraghavan, T. y Subramanian, K.S. (1999) Aluminum in drinking water: An Overview; *Water SA* 25(1), p. 47-56

Steeffel, C. I. (1993), 1DREACT: One dimensional reaction-transport model, User's manual and programmer's guide, *Batelle Pacific Northwest Laboratories*.

Stumm, W. y Morgan, J.J. (1996) *Aquatic Chemistry*, 2ª Ed. John Wiley & Sons, 1022 pp.



Tejero, R. y Fernández-Gianotti, J. (editores) (2004): CD-Rom Anexo al libro “ Geología de España” J. A. Vera (Ed.) SGE-IGME

UNE-EN 22170 (1985) Granitos ornamentales. Características generales; Agencia Española de Normalización, 4 pp.

Van Genuchten, M. T. (1980) A closed form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils; Soil Science Society of America Journal 44, p. 892-898

Vera, J. A. (ed.) (2004): Geología de España. SEG-IGME. 883 pp.

Vazquez, A., Costoya, M., Peña, R., García, S., Herrero, C. (2002). A rainwater quality monitoring network: a preliminary study of the composition of rainwater in Galicia (NW Spain)

Vázquez, A., Delgado, J., Barrientos, V. y Juncosa, R. (2004). Modelización geoquímica de serrines de granito. MACLA Vol. 2. XXIV Reunión de la Sociedad Española de Mineralogía. 8 al 11 Septiembre. Cuenca.

Vázquez, A., Delgado, J., Juncosa, R. y Barrientos, V. (2005). Identificación de la contribución antrópica de metales en serrines de corte de granito. MACLA Vol. 3. XXV Reunión de la Sociedad Española de Mineralogía. 4 al 7 Julio. Alicante.

Williams, A.G. y Scherer, M.M. (2001) Kinetics of Cr(VI) reduction by carbonate green rust; Environmental Science & Technology 35(17), p. 3488-3494

Wolery, T. (1979) Calculation of chemical equilibrium between aqueous solution and minerals: The EQ3/6 software package. Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-52658

Wolery, T.J. (1992) EQ3/EQ6, a software package for geochemical modeling of aqueous systems, package overview and installation guide (version 7.0). Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-MA-110662(1)

Xunta de Galicia (1997) A Pedra de Galicia. 319 pp

Yeatts, L.B. y Marshall, W.L. (1969) Apparent Invariance of Activity Coefficients of Calcium Sulfate at Constant Ionic Strength and Temperature in the system  $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  to the Critical Temperature of Water. Association Equilibria" J. Phys. Chem. 73, p. 81

Yoshimi, Y., y J.O. Osterberg (1963) Compression of partially saturated cohesive soils. J. Soil Mech. Foundation division; American Society of civil Engineers, 89(4), pp1-24

# **ÍNDICES DE FIGURAS Y TABLAS**

## ÍNDICE DE TABLAS

**TABLA 1.1.** Proporciones promedio de agua, cal, granalla y polvo mineral presente en los serrines de granito de telares españoles. Fuente: ANGE (2002)

**TABLA 1.2.** Dosificaciones de agua, granalla y cal para distintos telares de aserrado de granito. La densidad ( $\rho$ ) ha sido calculada a través de la suma de los valores proporcionados. Fuente: ANGE (2002)

**TABLA 1.3.** Algunas variedades de granito ornamental explotados en Galicia: **A)**

**TABLA 1.3.** Algunas variedades de granito ornamental explotados en Galicia: **A)** Gris perla crema; **B)** Gris Albero; **C)** Gris Mondariz; **D)** Rosa Dante; **E)** Granito Silvestre; **F)** Rosa Porriño

**TABLA 1.4.** Análisis químico de diferentes tipos de granito ornamental gallego (% peso) ("A Pedra de Galicia", Xunta 1997)**TABLA 3.1.** Resumen de las muestras empleadas en los distintos ensayos y determinaciones del presente estudio

**TABLA 3.2.** Humedades relativas y logaritmo de la succión impuesta (MPa) por las soluciones empleadas en la determinación de la curva de retención de los serrines de granito (muestra tipo M1). Valores de referencia a 25 °C

**TABLA 4.1.** Composición química certificada (SAE J827), expresada como % en peso, de elementos seleccionados de la granalla tipo HiFi® de los Talleres Fabio Murga, S.A.

**TABLA 4.2.** Superficie específica BET de las distintas muestras de serrín de granito analizadas. M1, M2 y M3, serrines de corte de telar; M4 serrín de corte con disco.

**TABLA 4.3.** Composición química (% en peso) de los elementos mayores y algunos elementos traza de los serrines de granito determinados mediante fluorescencia de rayos X. C<sub>inorg</sub>: carbono inorgánico; PPC: pérdida por calcinación; n.d: no determinado; M1, M2, M3: serrines de telar; M4: serrines de disco; RP: *Rosa Porriño*; HC: Hidrato de cal

**TABLA 4.4.** Contenido en elementos traza del granito tipo "Rosa Porriño" (en  $\mu\text{g/g}$  de serrín) determinado mediante digestión ácida e ICP.

**TABLA 4.5.** Resultados de la determinación del contenido de carbono total (% en peso) de los serrines analizados así como sus distintas fracciones (C<sub>inorg</sub>: carbono inorgánico; C<sub>org</sub>: carbono orgánico). En la columna de la derecha, el contenido en carbono inorgánico se ha expresado como % equivalente de carbonato cálcico (CaCO<sub>3</sub>).

**TABLA 4.6.** Concentraciones y otros parámetros químicos obtenidas a partir de los ensayos de lixiviación de serrines de granito de telar. Elementos mayores

**TABLA 4.7.** Concentración de metales traza obtenidos a partir de los ensayos de lixiviación con serrines de granito de telar.

**TABLA 4.8** Concentraciones y otros parámetros químicos obtenidas del análisis de las aguas de un sistema de telares productores de serrin tipo M1 así como de un lixiviado de hidrato de cal realizado de acuerdo con la norma DIN 38414. Elementos mayores (cationes). AT-1: agua de abastecimiento de los telares M1; AR-1: agua de recirculación de los telares M1; HC: Lixiviado DIN 38414 de una muestra de hidrato de cal (CEDIE).

**TABLA 4.9.** Concentraciones y otros parámetros químicos obtenidas del análisis de las aguas de un sistema de telares productores de serrin tipo M1 así como de un lixiviado de hidrato de cal realizado de acuerdo con la norma DIN 38414. Elementos mayores (aniones y contenido en carbono). AT-1: agua de abastecimiento de los telares M1; AR-1: agua de recirculación de los telares M1; HC: Lixiviado DIN 38414 de una muestra de hidrato de cal (CEDIE)

**TABLA 4.10.** Concentraciones y otros parámetros químicos obtenidas del análisis de las aguas de un sistema de telares productores de serrin tipo M1 así como de un lixiviado de hidrato de cal realizado de acuerdo con la norma DIN 38414. Elementos traza. AT-1: agua de abastecimiento de los telares M1; AR-1: agua de recirculación de los telares M1; HC: Lixiviado DIN 38414 de una muestra de hidrato de cal (CEDIE)

**TABLA 4.11** Categorías de agua de acuerdo con Hem (1992)

**TABLA 4.12** Valores límite para ensayos de lixiviación estática y para el primer eluato de una columna de precolación (proporción L/S = 0.1 L/kg). Notas: (1). Los lixiviados realizados corresponden a una relación L/S de 15 L/kg y un tiempo de equilibrado de 6 horas. La secuencia de valores representa el orden de lixiviación y los valores indicados los máximos de cada muestra de los serrines de telar (M1, M2 y M3)

**TABLA 5.1.** Superficies específicas BET determinadas en muestras de serrines de granito procedentes del testigo de sondeo de O Cerquido (Porriño). n/a: no analizado

**TABLA 5.2.** Composición química (% en peso) de serrines de granito procedentes del desmuestre del testigo de sondeo de O Cerquido (Porriño) determinada mediante fluorescencia de rayos X. PPC representa la pérdida de peso por calcinación y el asterisco denota un eventual incremento de peso.

**TABLA 5.3.** Contenido en elementos traza (en  $\mu\text{g/g}$  de serrín) correspondientes al desmuestre del testigo de sondeo realizado en el relleno de O Cerquido (Porriño) determinado mediante ataque ácido ( $\text{HNO}_3+\text{HF}$ ) e ICP.

**TABLA 5.4.** Contenido en elementos traza del granito tipo “Rosa Porriño” (en  $\mu\text{g/g}$  de serrín) determinado mediante digestión ácida e ICP.

**TABLA 5.5.** Composición química (elementos mayores) del granito tipo “Rosa Porriño” (en % en peso), determinada a partir de análisis de fluorescencia de rayos X

**TABLA 5.6.** Contenido en carbono de distintos tramos del desmuestre realizado sobre el testigo de sondeo de O Cerquido, Porriño (en  $\text{mg/g}$ ).

**TABLA 5.7.** Valores de pH, alcalinidad debida a óxidos (TA) y alcalinidad total (TAC) determinada sobre muestras de serrines de granito tomadas del testigo de sondeo extraído del relleno de O Cerquido (Porriño).

**TABLA 5.8.** Composición química de lixiviados (elementos mayores) realizados de acuerdo con la norma DIN 38414-4 (German Standard Methods) sobre muestras de serrines de granito tomadas del testigo de sondeo extraído del relleno de O Cerquido (Porriño).

**TABLA 5.9.** Composición química de lixiviados (elementos traza) realizados de acuerdo con la norma DIN 38414-4 (German Standard Methods) sobre muestras de serrines de granito tomadas del testigo de sondeo extraído del relleno de O Cerquido (Porriño).

**TABLA 5.10** Valores límite establecidos por el El Consejo de la Unión Europea y comparación con los valores obtenidos para los ensayos de lixiviación estática realizados en las muestras del sondeo

**TABLA 6.1.** Principales especies contribuyentes a la alcalinidad en distintos tipos de aguas naturales y correspondientes factores de alcalinidad

**TABLA 6.2.** composición química analizada para el agua de recirculación (AR-1) y aguas subterráneas locales (AT-1).

**TABLA 6.3.** Parámetros termodinámicos empleados en el cálculo del diagrama de la figura 6.10

**TABLA 7.1.** Parámetros del Suelo edáfico

**TABLA 7.2.** Parámetros del Suelo edáfico

**TABLA 7.3.** Resultados del Modelo Hidrológico

**TABLA 7.4.** Parámetros del Modelo termohidrodinámico monofásico y transporte de solutos

**TABLA 7.5.** Parámetros físicos (Handbook of Chemistry and Physics)

**TABLA 7.6.** Parámetros del medio

**TABLA 7.7.** Funciones y parámetros de permeabilidad y grado de saturación

**TABLA 7.8.** Composición química del agua intersticial del serrín de granito y del agua de lluvia (mol/L)

**TABLA 7.9** Índices de saturación de los minerales presentes en el agua inicial y en el agua de la lluvia

**TABLA 7.10.** Especies químicas del modelo hidroquímico

**TABLA 7.11.** Fases minerales

## ÍNDICE DE FIGURAS

**FIGURA 1.1.** Vista panorámica de las canteras de granito de O Porriño.

**FIGURA 1.2.** Principales destinos de las exportaciones gallegas de granito elaborado (en %). Fuente: AGG (2003)

**FIGURA 1.3.** **A:** Vista frontal de un telar de corte para bloques de granito. En primer plano se aprecia el peine de flejes de acero para el corte de tablas de granito a partir de un bloque de dimensiones estándar. **B:** Esquema general de un telar de corte de bloques de granito de dimensiones normalizadas junto con sus elementos principales. **C:** Aspecto de la granalla comúnmente empleada en los telares de corte de bloques de granito. Fotografía: Talleres Fabio Murga S.A. **D:** Aspecto de los flejes metálicos empleados en los telares de una empresa de transformación de Atios (Pontevedra). En segundo plano, bloques de tamaño estándar y bastidores para la introducción de estos en los telares. **E:** Tanque y sistema de recirculación de lodos de una empresa de transformación de Atios (Pontevedra). **F:** Tanque de recirculación de agua separada de los lodos mediante un sistema de filtros-prensa en una empresa de transformación de Atios (Pontevedra). **G:** Acopios de serrín de granito a la salida de los filtros-prensa de una empresa de transformación de O Porriño (Pontevedra). **H:** Localización de dos vertederos controlados de serrines de granito en las inmediaciones de O Cerquido (Porriño), aledaños a la autovía A-52 (Vigo-Ourense)

**FIGURA 1.4.** Divisiones geológicas del Macizo Ibérico. (“Geología de España”. J.A Vera, 2004. Figura 2.35 del CD)

**FIGURA 3.1.** Imágenes tomadas a lo largo de la campaña de campo realizada sobre el relleno de O Cerquido (Porriño). **A)** Inicio de la perforación del primer sondeo con recuperación continua de testigo ( $\phi = 110$  mm; **B)** Máquina empleada en la realización de los ensayos penetrométricos tipo DPSH; **C)** Aspecto del tubo bipartido y de los serrines de granito contenidos dentro de él tras la realización de un ensayo de penetración tipo SPT; **D)** Caja de testigos de sondeo nº 1. Las dos primeras hileras (empezando por abajo) representan el recubrimiento de suelo vegetal localizado por encima del relleno de serrines; **E)** Detalle de la textura de los serrines de granito localizados a una profundidad inferior a 10 m. Las características del material (en particular su contenido de humedad) determinan su capacidad para fluir espontáneamente; **F)** Caja de testigos de sondeo en el que se localiza una muestra inalterada (tubo etiquetado en la parte inferior de la fotografía); **G)** Preparación del entubado ranurado de PVC emplazado en cada uno de los dos sondeos realizados; **H)** Aspecto final de la boquilla del sondeo y arqueta de registro (sin llave) emplazada in situ



**FIGURA 3.2.** Vistas panorámicas del relleno sobre el que se realizaron los sondeos y ensayos penetrométricos.

**FIGURA 3.3.** Localización de los rellenos de serrín de granito en las inmediaciones de O Cerquido (Porriño)

**FIGURA 3.4.** Relleno de serrines de granito en las inmediaciones de O Cerquido (Porriño).

**FIGURA 3.5.** Aspecto de una parte de la batería de campanas de desecación empleadas en los ensayos de determinación de la curva de retención de los serrines de granito.

**FIGURA 3.6.** Vaso de compactación de las probetas de serrín.

**FIGURA 4.1.** Vista general de los serrines de granito a la salida de los filtros-prensa (M3).

**FIGURA 4.2.** Aspecto de los serrines de granito (muestra tipo M1) tras un periodo de exposición al aire en el laboratorio de Ingeniería del Terreno de la ETSICCP.

**FIGURA 4.3.** Costra de óxihidróxidos de Fe formada a partir de la oxidación de la granalla presente en los serrines cuando estos son expuestos a la atmósfera, manteniendo altos contenidos de humedad.

**FIGURA 4.4.** Difractogramas de las muestras de serrín de granito cortados en telar (M1, M2 y M3) y con disco (M4).

**FIGURA 4.5.** Difractograma de la muestra HC (hidrato de cal) en la que se puede apreciar la presencia de calcita (Cc), portlandita (Po) y trazas de cuarzo (Q).

**FIGURA 4.6.** Imagen SEM (SE) de una muestra de serrines de granito

**FIGURA 4.7.** Imagen SEM (SE) de un grano monomineral idiomórfico de feldespato potásico.

**FIGURA 4.8.** Imagen SEM (SE) de un pequeño agregado de partículas de la muestra M1.

**FIGURA 4.9.** Imagen SEM (SE) de diversos granos de granalla manufacturada por Talleres Fabio Murga, S.A.

**FIGURA 4.10.** Espectro EDS correspondiente a un análisis cualitativo de una partícula de granalla Fabio Murga.

**FIGURA 4.11.** Imagen SEM (SE) obtenida mediante microscopía electrónica de barrido de agregados de green rust, producto de la oxidación de la granalla y virutas de fleje de los serrines.

**FIGURA 4.12.** Isotermas de adsorción (rojo) y desorción (azul) de  $N_2(g)$  en las cuatro muestras de referencia analizadas.

**FIGURA 4.13.** Correlación entre las determinaciones experimentales de superficie específica BET y el modelo de Brantley y Mellot (2000).

**FIGURA 4.14** Resultados del análisis térmico diferencial y termogravimétrico efectuado sobre una muestra de serrín de granito procedente de telares de corte (M1).

**FIGURA 4.15.** Espectros de infrarrojo obtenidos a lo largo de los ensayos termogravimétricos.

**FIGURA 4.16.** Variación de intensidad relativa en función de la temperatura para dos números de onda seleccionados asociados al  $CO_2$  (arriba) y el agua (abajo).

**FIGURA 4.17.** Proporciones de  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  y  $CaO$  en muestras de serrines de granito de telar (puntos amarillos) y de disco de corte (cuadrado rojo).

**FIGURA 4.18** Comparación entre la composición de los elementos mayoritarios del granito tipo “Rosa Porriño” y los serrines de corte con telar (muestras M1, M2 y M3) y con disco (M4). También se incluye en el gráfico la composición del hidrato de cal (muestra HC)

**FIGURA 4.19** Comparación entre la composición de algunos elementos traza del granito tipo “Rosa Porriño” y los serrines de corte con telar (muestras M1, M2 y M3) y con disco (M4). También se incluye en el gráfico la composición del hidrato de cal (muestra HC).

**FIGURA 4.20.** Diagrama de Piper-Hill donde se representa la composición de los primeros lixiviados de serrines de telar junto con la composición de las aguas del sistema de recirculación y abastecimiento de los telares productores del serrín tipo M1

**FIGURA 4.21.** Diagrama de Piper-Hill en el que se ha proyectado la composición de las aguas de los lixiviados de serrines de granito (telares).

**FIGURA 4.22.** Diagrama de Wilcox relativo al riesgo salinización del suelo a partir del agua.

**FIGURA 4.23** Comparación de los resultados obtenidos para los elementos mayores con los métodos de lixiviación

**FIGURA 4.24** Comparación de los resultados obtenidos para los elementos traza con los métodos de lixiviación

**FIGURA 4.25.** Medidas de succión (no calibradas) obtenidas con psicrómetros a partir de distintas soluciones acuosas (NaCl 0.2 y 0.3 m y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2% y 4%) y una solución saturada en sal (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

**FIGURA 4.26.** Resultados de la determinación de la curva de retención sobre muestras de serrín compactadas ( $Q_d \sim 1.1 \text{ g/cm}^3$ ) a partir de condiciones inicialmente húmedas y secas

**FIGURA 4.27.** Resultados de la determinación de la curva de retención sobre muestras de serrín no compactadas (triángulos) y compactadas (círculos y rombos)

**FIGURA 4.28.** Contenido volumétrico de agua respecto de la succión, de acuerdo con las determinaciones experimentales realizadas con los serrines de granito tipo M1.

**FIGURA 5.1.** Resultados de las difracciones de rayos X realizadas sobre muestras de serrines de granito procedentes del testigo de sondeo de O Cerquido (Porriño).

**FIGURA 5.2.** Comparación entre el % de material magnético recuperado de muestras de serrines de granito tomadas del sondeo de O Cerquido (Porriño) y su correspondiente contenido de hierro

**FIGURA 5.3** Variación de la superficie específica de los serrines de granito en función de la profundidad del sondeo.

**FIGURA 5.4** Variación Pérdida de masa en relación con el incremento e temperatura de los serrines procedentes del sondeo de O Cerquido.

**FIGURA 5.5.** Variación de la composición química con la profundidad de los serrines de granito del sondeo de O Cerquido (Porriño).

**FIGURA 5.6.** Variación de la composición química con la profundidad de metales seleccionados procedentes de los serrines de granito del sondeo de O Cerquido (Porriño). Análisis realizados mediante fluorescencia de rayos X.

**FIGURA 5.7.** Variación de la composición química con la profundidad de metales seleccionados procedentes de los serrines de granito del sondeo de O Cerquido (Porriño). Análisis realizados mediante digestión ácida e ICP.

**FIGURA 5.8.** Variación de la composición química con la profundidad de metales seleccionados procedentes de los serrines de granito del sondeo de O Cerquido (Porriño). Análisis realizados mediante digestión ácida e ICP.

**FIGURA 5.9.** Pauta de distribución de los elementos mayores de los serrines de granito comparada con la del granito tipo "*Rosa Porriño*" correspondiente a las muestras tomadas del sondeo realizado en O Cerquido (Porriño) más superficiales ( $z < 7\text{m}$ )

**FIGURA 5.10.** Pauta de distribución de los elementos mayores de los serrines de granito comparada con la del granito tipo "*Rosa Porriño*" correspondiente a las muestras tomadas del sondeo realizado en O Cerquido (Porriño) ( $z > 7\text{ m}$ )

**FIGURA 5.11.** Diagrama box & whisker relativo a la abundancia de elementos mayores seleccionados en la sección inferior y superior (profundidad mayor o menor de 7 m) del relleno de O Cerquido.

**FIGURA 5.12.** Diagrama box & whisker relativo a la abundancia de elementos traza seleccionados en la sección inferior y superior (profundidad mayor o menor de 7 m) del relleno de O Cerquido.

**FIGURA 5.13.** Variación del contenido de carbono con la profundidad en muestras tomadas del sondeo de O Cerquido (Porriño).  $C_{\text{tot}}$ : carbono total;  $C_{\text{org}}$ : carbono orgánico;  $C_{\text{inorg}}$ : carbono inorgánico

**FIGURA 5.14.** Comparación entre el contenido de C y la alcalinidad de muestras de serrines de granito procedentes del testigo de sondeo del relleno de O Cerquido (Porriño).  $C_{\text{org}}$ : carbono orgánico;  $C_{\text{inorg}}$ : carbono inorgánico;  $C_{\text{tot}}$ : carbono total; TA: alcalinidad debida a óxidos; TAC: alcalinidad total

**FIGURA 5.15.** Relación entre el pH y la alcalinidad determinados en lixiviados realizados sobre muestras tomadas del sondeo de O Cerquido (Porriño)

**FIGURA 5.16.** Relación entre el calcio presente en los serrines (como % en peso de CaO) y la concentración de Ca disuelto en los lixiviados realizados sobre muestras tomadas del sondeo de O Cerquido (Porriño)

**FIGURA 5.17.** Relación entre el magnesio presente en los serrines (como % en peso de MgO) y la concentración de magnesio disuelto (expresado como mg//L de Mg) en los lixiviados realizados sobre muestras tomadas del sondeo de O Cerquido (Porriño)

**FIGURA 5.18.** Relación entre el rubidio presente en los serrines (como % en peso de RbO) y la concentración de estroncio disuelto (expresado como  $\mu\text{g/L}$  de Rb) en los lixiviados realizados sobre muestras tomadas del sondeo de O Cerquido (Porriño)

**FIGURA 5.19** Relación entre la sílice presente en los serrines (como % en peso de  $\text{SiO}_2$ ) y la concentración de sílice disuelta en los lixiviados realizados sobre muestras tomadas del sondeo de O Cerquido (Porriño)

**FIGURA 5.20.** Relación entre el estroncio presente en los serrines (como % en peso de SrO) y la concentración de estroncio disuelto (expresado como  $\mu\text{g/L}$  de Sr) en los lixiviados realizados sobre muestras tomadas del sondeo de O Cerquido (Porriño)

**FIGURA 5.21** Relación entre el hierro presente en los serrines (como % en peso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y la concentración de hierro disuelto (expresado como  $\mu\text{g/L}$  de Fe) en los lixiviados realizados sobre muestras tomadas del sondeo de O Cerquido (Porriño)

**FIGURA 5.22.** Relación entre el potasio presente en los serrines (como % en peso de  $\text{K}_2\text{O}$ ) y la concentración de potasio disuelto (expresado como  $\text{mg/L}$  de K) en los lixiviados realizados sobre muestras tomadas del sondeo de O Cerquido (Porriño)

**FIGURA 5.23.** Relación entre el sodio presente en los serrines (como % en peso de  $\text{Na}_2\text{O}$ ) y la concentración de Na disuelto en los lixiviados realizados sobre muestras tomadas del sondeo de O Cerquido (Porriño)

**FIGURA 5.24.** Relación entre el molibdeno presente en los serrines (como % en peso de Mo) y la concentración de molibdeno disuelto (expresado como  $\mu\text{g/L}$ )

**FIGURA 5.25** Relación entre el Al presente en los serrines (como % en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y la concentración de Al disuelto en los lixiviados realizados sobre muestras tomadas del sondeo de O Cerquido (Porriño)

**FIGURA 5.26** Relación entre el níquel presente en los serrines (como % en peso de NiO) y la concentración de níquel disuelto (expresado como  $\mu\text{g/L}$  de Ni) en los lixiviados realizados sobre muestras tomadas del sondeo de O Cerquido (Porriño)

**FIGURA 5.27** Relación entre el manganeso presente en los serrines (como % en peso de MnO) y la concentración de manganeso disuelto (expresado como  $\mu\text{g/L}$  de Mn) en los lixiviados realizados sobre muestras tomadas del sondeo de O Cerquido (Porriño)

**FIGURA 5.28.** Relación entre el vanadio presente en los serrines (como  $\mu\text{g/g}$  de V) y la concentración de vanadio disuelto (expresado como  $\mu\text{g/L}$  de V) en los lixiviados realizados sobre muestras tomadas del sondeo de O Cerquido (Porriño)

**FIGURA 5.29.** Relación entre el uranio presente en los serrines (como % en peso de U) y la concentración de uranio disuelto (expresado como  $\mu\text{g/L}$  de  $\text{UO}_2$ ) en los lixiviados realizados sobre muestras tomadas del sondeo de O Cerquido (Porriño)

**FIGURA 5.30.** Relación entre el  $\text{SO}_3$  presente en los serrines (como % en peso de  $\text{SO}_3$ ) y la concentración de azufre disuelto (expresado como  $\mu\text{g/L}$  de  $\text{SO}_4^{2-}$ ) en los lixiviados realizados sobre muestras tomadas del sondeo de O Cerquido (Porriño)

**FIGURA 5.31.** Relación entre el cloro presente en los serrines (como % en peso de Cl) y la concentración de cloro disuelto (expresado como  $\mu\text{g/L}$  de Cl) en los lixiviados realizados sobre muestras tomadas del sondeo de O Cerquido (Porriño)

**FIGURA 5.32.** Comparación entre los resultados obtenidos en la determinación de Al en la fase acuosa de los ensayos de lixiviación realizados en distintas muestras del sondeo de O Cerquido respecto del límite máximo admisible (LMA) para aguas de consumo humano, de acuerdo con el RD 140/2003

**FIGURA 5.33.** Comparación entre los resultados obtenidos en la determinación de  $\text{Cr}_{\text{total}}$  en la fase acuosa de los ensayos de lixiviación realizados en distintas muestras del sondeo de O Cerquido respecto del límite máximo admisible (LMA) para aguas de consumo humano (RD 140/2003), para lixiviados procedentes de residuos no peligrosos y de residuos inertes (DOCE 16/1/2003)

**FIGURA 5.34.** Comparación entre los resultados obtenidos en la determinación de  $\text{Mn}_{\text{total}}$  en la fase acuosa de los ensayos de lixiviación realizados en distintas muestras del sondeo de O Cerquido respecto del límite máximo admisible (LMA) para aguas de consumo humano, de acuerdo con el RD 140/2003

**FIGURA 5.35.** Comparación entre los resultados obtenidos en la determinación de Ni en la fase acuosa de los ensayos de lixiviación realizados en distintas muestras del sondeo de O Cerquido respecto del límite máximo admisible (LMA) para aguas de consumo humano (RD 140/2003), para lixiviados procedentes de residuos no peligrosos y de residuos inertes (DOCE 16/1/2003)

**FIGURA 5.36.** Comparación entre los resultados obtenidos en la determinación de  $\text{Fe}_{\text{total}}$  en la fase acuosa de los ensayos de lixiviación realizados en distintas muestras del sondeo de O Cerquido respecto del límite máximo admisible (LMA) para aguas de consumo humano, de acuerdo con el RD 140/2003

**FIGURA 5.37.** Comparación entre los resultados obtenidos en la determinación de  $\text{SO}_4$  en la fase acuosa de los ensayos de lixiviación realizados en distintas muestras del sondeo de

O Cerquido respecto del límite máximo admisible (LMA) para aguas de consumo humano (RD 140/2003), para lixiviados procedentes de residuos no peligrosos y de residuos inertes (DOCE 16/1/2003)

**FIGURA 5.38.** Comparación entre los resultados obtenidos en la determinación de Cl en la fase acuosa de los ensayos de lixiviación realizados en distintas muestras del sondeo de O Cerquido respecto del límite máximo admisible (LMA) para aguas de consumo humano (RD 140/2003), para lixiviados procedentes de residuos no peligrosos y de residuos inertes (DOCE 16/1/2003)

**FIGURA 5.39.** Comparación entre los resultados obtenidos en la determinación de Na en la fase acuosa de los ensayos de lixiviación realizados en distintas muestras del sondeo de O Cerquido respecto del límite máximo admisible (LMA) para aguas de consumo humano, de acuerdo con la Directiva 98/83/EC

**FIGURA 5.40.** Comparación entre los resultados obtenidos en la determinación de Mo en la fase acuosa de los ensayos de lixiviación realizados en distintas muestras del sondeo de O Cerquido respecto del límite máximo recomendado por la Organización Mundial de la Salud (OMS, 1993) para aguas de consumo humano, para lixiviados procedentes de residuos no peligrosos y de residuos inertes (DOCE 16/1/2003)

**FIGURA 5.41.** Comparación entre los resultados obtenidos en la determinación de U en la fase acuosa de los ensayos de lixiviación realizados en distintas muestras del sondeo de O Cerquido respecto del límites máximo admisible (LMA) y recomendado por la Environmental Protection Agency norteamericana (EPA, 1999) y la Organización Mundial de la Salud (OMS, 1993), respectivamente para aguas de consumo humano

**FIGURA 5.42** Comparación entre los resultados obtenidos en la determinación del pH en la fase acuosa de los ensayos de lixiviación realizados en distintas muestras del sondeo de O Cerquido respecto del rango de pHs admisibles en aguas de consumo humano, de acuerdo con el RD 140/2003

**FIGURA 6.1.** Difractograma de la muestra HC (hidrato de cal) en la que se puede apreciar la presencia de calcita (Cc), portlandita (Po) y trazas de cuarzo (Q).

**FIGURA 6.2.** Variación de las concentraciones totales de Ca (curva azul) y C (curva roja) al ir disolviendo portlandita de forma progresiva en una solución acuosa equilibrada con la atmósfera.

**FIGURA 6.3.** Variación del pH (curva roja) de equilibrio calcita/ portlandita en función de la temperatura y de la presión parcial de CO<sub>2</sub> (curva azul).

**FIGURA 6.4.** Variación de la concentración total de Ca (curva roja) en el equilibrio calcita/portlandita en función de la temperatura y de la presión parcial de CO<sub>2</sub> (curva azul).

**FIGURA 6.5** Concentración total de Ca respecto del pH obtenidos en los ensayos de lixiviación (M1, M2, M3 y HC) y en el agua de recirculación (AR-1).

**FIGURA 6.6.** Variación de la alcalinidad de una solución acuosa al ir disolviendo en ella portlandita bajo condiciones de P<sub>CO2</sub> constante (10<sup>-3.5</sup>, 10<sup>-8</sup> y 10<sup>-13</sup> bar).

**FIGURA 6.7.** Variación progresiva de la alcalinidad de una solución acuosa al ir disolviendo en ella progresivamente portlandita bajo condiciones de P<sub>CO2</sub> constante (10<sup>-3.5</sup>, 10<sup>-8</sup> y 10<sup>-13</sup> bar).

**FIGURA 6.8.** Modelización de la mezcla entre un agua subterránea análoga a las identificadas en O Porriño y el agua de recirculación de los telares de las muestras tipo M1.

**FIGURA 6.9.** Secuencia de formación de distintos oxihidróxidos de Fe como resultado de distintas condiciones de exposición. (Bigham et al. (2002) Iron Oxides; SSSA Book Series #7, p. 323-366)

**FIGURA 6.10.** Diagrama de Pourbaix (potencial-pH) relativo a la estabilidad de diversos oxihidróxidos de Fe. Para su cálculo se han fijado como concentración de HCO<sub>3</sub> y Cl<sup>-</sup> un valor de 10<sup>-3</sup> m. Para el SO<sub>4</sub>, 10<sup>-4</sup> m. La concentración de Fe en los cálculos se estableció en 10<sup>-4</sup>, 10<sup>-5</sup>, y 10<sup>-6</sup> m.

**FIGURA 6.11.** Diagrama de Pourbaix (potencial-pH) relativo a la estabilidad de fases de Cr.

**FIGURA 6.12.** Solubilidad de las fases Cr(OH)<sub>3</sub> cristalina (c) y amorfa (am), en función del pH y del redox.

**FIGURA 6.13** Diagrama de especiación del Cr a 22 °C y condiciones oxidantes (E<sub>H</sub> = 0.5 V).

**FIGURA 6.14.** Diagrama de especiación del Cr a 22 °C y condiciones redox intermedias (E<sub>H</sub> = 0.0 V).

**FIGURA 6.15.** Diagrama de especiación del Cr a 22 °C y condiciones redox reductoras (E<sub>H</sub> = -0.5 V).

**FIGURA 6.16.** Diagrama de especiación del Cr a 22 °C y pH constante (10.5). La transición entre especies oxidadas y reducidas de Cr se identifica con un círculo amarillo.

**FIGURA 6.17.** Diagrama de especiación del Cr a 22 °C y pH constante (9). La transición entre especies oxidadas y reducidas de Cr se identifica con un círculo amarillo.



**FIGURA 6.18.** Concentración total de A respecto del pH obtenidos en nuestros ensayos de lixiviación (M1, M2, M3 y HC) y en el agua de recirculación (AR-1) junto con los datos reportados por Silva et al. (2000) durante ensayos de neutralización ácida.. Se indican también las curvas de solubilidad a 22 °C de tres fases de Al relevantes (gibosita, caolinita y  $\text{Al}(\text{OH})_3$  amorfo).

**FIGURA 6.19.** Diagrama de Pourbaix (potencial-pH) relativo a la estabilidad de fases de Mn.

**FIGURA 6.20.** Diagrama de Pourbaix (potencial-pH) relativo a la estabilidad de fases de V.

**FIGURA 6.21.** Diagrama de Pourbaix (potencial-pH) relativo a la estabilidad de fases de Ni.

**FIGURA 6.22.** Diagrama de Pourbaix (potencial-pH) relativo a la estabilidad de fases de As.

**FIGURA 6.23.** Variación de la concentración de  $\text{MoO}_4^{2-}$  en función del pH para diferentes valores de  $P_{\text{CO}_2}$ .

**FIGURA 7.1.** Criterios requeridos para las barreras de impermeabilización para vertederos de residuos de distinto tipo, de acuerdo con lo establecido en el R.D: 1481/2001

**FIGURA 7.2.** Alzado de un vertedero genérico.

**FIGURA 7.3.** Selección de una zona de la barrera impermeable.

**FIGURA 7.4.** Esquema de la zona de la Cobertura vegetal.

**FIGURA 7.5.** Resultados del modelo hidrológico.

**FIGURA 7.6.** Esquema utilizado en el modelo unidimensional de flujo monofásico.

**FIGURA 7.7.** Resultado de los ensayos de compactación tipo Próctor normal y modificado realizados sobre la muestra M1.

**FIGURA 7.8** Evolución temporal del grado de saturación en diferentes nodos (distancia la frente de hidratación) para un valor de conductividad hidráulica de  $1 \cdot 10^{-9}$  m/s

**FIGURA 7.9.** Distribución espacial del grado de saturación en diferentes tiempos para un valor de conductividad hidráulica de  $1 \cdot 10^{-9}$  m/s

**FIGURA 7.10.** Evolución temporal del caudal en el nodo más próximo al vertedero para un valor de conductividad hidráulica de  $1 \cdot 10^{-9}$  m/s

**FIGURA 7.11.** Esquema utilizado en el modelo unidimensional de flujo multifásico.

**FIGURA 7.12.** Distribución espacial del grado de saturación a diferentes tiempos de modelo para una permeabilidad de  $10^{-7}$  m/s.

**FIGURA 7.13.** Distribución espacial del grado de saturación a diferentes tiempos de modelo para una permeabilidad de  $10^{-9}$  m/s

**FIGURA 7.14.** Comparación del frente de saturación para los distintos valores de conductividad hidráulica.

**FIGURA 7.15.** Esquema del vertedero con la barrera

**FIGURA 7.16.** Esquema del vertedero con la barrera y las condiciones de contorno.

**FIGURA 7.17:** Distribución espacial de la Presión del líquido (kPa) transcurrido 1 año

**FIGURA 7.18:** Distribución espacial de la Presión de gas (kPa) transcurrido 1 año

**FIGURA 7.19:** Distribución espacial de la Temperatura ( $^{\circ}$ C) transcurridos 1 año

**FIGURA 7.20:** Distribución espacial del Grado de saturación (%) transcurrido 1 año

**FIGURA 7.21:** Distribución espacial de la Presión del líquido (kPa) transcurridos 3 años

**FIGURA 7.22:** Distribución espacial de la Presión de gas (kPa) transcurridos 3 años

**FIGURA 7.23:** Distribución espacial de la Temperatura ( $^{\circ}$ C) transcurridos 3 años

**FIGURA 7.24:** Distribución espacial del Grado de saturación (%) transcurridos 3 años

**FIGURA 7.25:** Distribución espacial de la Presión del líquido (kPa) transcurridos 5 años

**FIGURA 7.26:** Distribución espacial de la Presión de gas (kPa) transcurridos 5 años

**FIGURA 7.27:** Distribución espacial de la Temperatura ( $^{\circ}$ C) transcurridos 5 años

**FIGURA 7.28:** Distribución espacial del Grado de saturación (%) transcurridos 5 años

**FIGURA 7.29:** Distribución espacial de la Presión del líquido (kPa) transcurridos 10 años

**FIGURA 7.30:** Distribución espacial de la Presión de gas (kPa) transcurridos 10 años

**FIGURA 7.31:** Distribución espacial de la Temperatura ( $^{\circ}$ C) transcurridos 10 años

**FIGURA 7.32:** Distribución espacial del Grado de saturación (%) transcurridos 10 años

**FIGURA 7.33.** Composición del agua de lluvia ( $\mu\text{eq/L}$ ) en distintos puntos de Galicia (Vázquez et al. 2003)

**FIGURA 7.34.** Distribución espacial del cloro en la barrera a 3 (línea roja), 6 (línea verde), 9 (línea azul oscuro) y 30 años (línea azul clara), respectivamente.

**FIGURA 7.35.** Evolución temporal del cloro a diferentes distancias de la zona de hidratación

**FIGURA 7.36.** Distribución espacial del sodio en la barrera a 3 (línea roja), 6 (línea verde), 9 (línea azul oscuro) y 30 años (línea azul clara), respectivamente.

**FIGURA 7.37.** Evolución temporal del sodio a diferentes distancias de la zona de hidratación

**FIGURA 7.38.** Distribución espacial del potasio en la barrera a 3 (línea roja), 6 (línea verde), 9 (línea azul oscuro) y 30 años (línea azul clara), respectivamente.

**FIGURA 7.39.** Evolución temporal del potasio a diferentes distancias de la zona de hidratación

**FIGURA 7.40.** Distribución espacial del sulfato en la barrera a 3 (línea roja), 6 (línea verde), 9 (línea azul oscuro) y 30 años (línea azul clara), respectivamente

**FIGURA 7.41.** Evolución temporal del sulfato a diferentes distancias de la zona de hidratación

**FIGURA 7.42.** Distribución espacial de la brucita en la barrera a 3 (línea roja), 6 (línea verde), 9 (línea azul oscuro) y 30 años (línea azul clara), respectivamente.

**FIGURA 7.43.** Evolución temporal de la brucita a diferentes distancias de la zona de hidratación.

**FIGURA 7.44.** Distribución espacial del magnesio en la barrera a 3 (línea roja), 6 (línea verde), 9 (línea azul oscuro) y 30 años (línea azul clara), respectivamente

**FIGURA 7.45.** Evolución temporal del magnesio a diferentes distancias de la zona de hidratación.

**FIGURA 7.46.** Distribución espacial del níquel en la barrera a 3 (línea roja), 6 (línea verde), 9 (línea azul oscuro) y 30 años (línea azul clara), respectivamente.

**FIGURA 7.47.** Evolución temporal del níquel a diferentes distancias de la zona de hidratación

**FIGURA 7.48.** Distribución espacial de la Millerita en la barrera a 3 (línea roja), 6 (línea verde), 9 (línea azul oscuro) y 30 años (línea azul clara), respectivamente.

**FIGURA 7.49.** Evolución temporal de la millerita a diferentes distancias de la zona de hidratación.

**FIGURA 7.50.** Distribución espacial de la calcita en la barrera a 3 (línea roja), 6 (línea verde), 9 (línea azul oscuro) y 30 años (línea azul clara), respectivamente.

**FIGURA 7.51.** Evolución temporal de la calcita a diferentes distancias de la zona de hidratación.

**FIGURA 7.52.** Distribución espacial del calcio en la barrera a 3 (línea roja), 6 (línea verde), 9 (línea azul oscuro) y 30 años (línea azul clara), respectivamente.

**FIGURA 7.53.** Evolución temporal del calcio a diferentes distancias de la zona de hidratación

**FIGURA 7.54.** Distribución espacial del CIT en la barrera a 3 (línea roja), 6 (línea verde), 9 (línea azul oscuro) y 30 años (línea azul clara), respectivamente.

**FIGURA 7.55.** Evolución temporal del CIT a diferentes distancias de la zona de hidratación

**FIGURA 7.56.** Distribución espacial del pH en la barrera a 3 (línea roja), 6 (línea verde), 9 (línea azul oscuro) y 30 años (línea azul clara), respectivamente.

**FIGURA 7.57.** Evolución temporal del pH a diferentes distancias de la zona de hidratación

**FIGURA 7.58.** Costra de oxihidróxidos de fe formada a partir de la oxidación de la granalla presente en los serrines cuando estos son expuestos a la atmósfera., manteniendo altos contenidos de humedad.

**FIGURA 7.59.** Distribución espacial de la mackinawita en la barrera a 3 (línea roja), 6 (línea verde), 9 (línea azul oscuro) y 30 años (línea azul clara), respectivamente.

**FIGURA 7.60.** Evolución temporal de la mackinawita a diferentes distancias de la zona de hidratación.

**FIGURA 7.61.** Distribución espacial del hierro en la barrera a 3 (línea roja), 6 (línea verde), 9 (línea azul oscuro) y 30 años (línea azul clara), respectivamente

**FIGURA 7.62.** Evolución temporal del hierro a diferentes distancias de la zona de hidratación

**FIGURA 7.63.** Distribución espacial del  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  en la barrera a 3 (línea roja), 6 (línea verde), 9 (línea azul oscuro) y 30 años (línea azul clara), respectivamente.

**FIGURA 7.64.** Evolución temporal del  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  a diferentes distancias de la zona de hidratación.

**FIGURA 7.65.** Distribución espacial del greenrust en la barrera a 3 (línea roja), 6 (línea verde), 9 (línea azul oscuro) y 30 años (línea azul clara), respectivamente.

**FIGURA 7.66.** Evolución temporal del greenrust a diferentes distancias de la zona de hidratación.

**FIGURA 7.67.** Distribución espacial del Eh en la barrera a 3 (línea roja), 6 (línea verde), 9 (línea azul oscuro) y 30 años (línea azul clara), respectivamente.

**FIGURA 7.68.** Evolución temporal del Eh a diferentes distancias de la zona de hidratación

**FIGURA 7.69.** Distribución espacial del cuarzo en la barrera a 3 (línea roja), 6 (línea verde), 9 (línea azul oscuro) y 30 años (línea azul clara), respectivamente.

**FIGURA 7.70.** Evolución temporal del cuarzo a diferentes distancias de la zona de hidratación

**FIGURA 7.71.** Distribución espacial del  $\text{SiO}_{2(\text{aq})}$  en la barrera a 3 (línea roja), 6 (línea verde), 9 (línea azul oscuro) y 30 años (línea azul clara), respectivamente.

**FIGURA 7.72.** Distribución temporal del  $\text{SiO}_{2(\text{aq})}$  en diferentes nodos de la barrera geoquímica

**FIGURA 7.73.** Distribución espacial de la powellita en la barrera a 3 (línea roja), 6 (línea verde), 9 (línea azul oscuro) y 30 años (línea azul clara), respectivamente.

**FIGURA 7.74.** Evolución temporal de la powellita a diferentes distancias de la zona de hidratación.

**FIGURA 7.75.** Distribución espacial de la  $\text{MoO}_4^{2-}$  en la barrera a 3 (línea roja), 6 (línea verde), 9 (línea azul oscuro) y 30 años (línea azul clara), respectivamente

**FIGURA 7.76.** Evolución temporal del  $\text{MoO}_4^{2-}$  a diferentes distancias de la zona de hidratación

**FIGURA 7.77.** Comparación del grado de saturación frente a la profundidad para diferentes valores de conductividad hidráulica.

**FIGURA 7.78.** Comparación del grado de saturación a diferentes tiempos para diferentes valores de conductividad hidráulica la zona más próxima a la interfaz barrera/basura.

**FIGURA 7.79.** Comparación de la evolución de la succión para diferentes valores de conductividad hidráulica en la zona más próxima a la interfaz barrera/basura.

**FIGURA 7.80.** Comparación la evolución del caudal para dos permeabilidades distintas en la zona más próxima a la interfaz barrera/basura.

**FIGURA 7.81.** Función de tiempo empleada en el modelo.

**FIGURA 7.82:** Comparación de la distribución espacial del grado de saturación considerando y sin considerar la función del tiempo de la recarga a los 30 años.

**FIGURA 7.83:** Comparación de la evolución temporal del grado de saturación considerando y sin considerar la función del tiempo de la recarga en la zona más próxima a la interfaz barrera/basura

**FIGURA 7.84** Distribución espacial de la Presión de líquido (kPa) al cabo de 1 año.

**FIGURA 7.85** Distribución espacial de la Presión de gas (kPa) al cabo de 1 año.

**FIGURA 7.86.** Distribución espacial de la Temperatura (°C) al cabo de 1 año

**FIGURA 7.87.** Distribución espacial del grado de saturación al cabo de 1 año

**FIGURA 7.88.** Distribución espacial de la Presión de líquido (kPa) al cabo de 3 años.

**FIGURA 7.89.** Distribución espacial de la Presión de gas (kPa) al cabo de 3 años.

**FIGURA 7.90.** Distribución espacial de la Temperatura (°C) al cabo de 3 años

**FIGURA 7.91.** Distribución espacial del grado de saturación al cabo de 3 años

**FIGURA 7.92.** Distribución espacial de la Presión de líquido (kPa) al cabo de 5 años.

**FIGURA 7.93.** Distribución espacial de la Presión de gas (kPa) al cabo de 5 años.

**FIGURA 7.94.** Distribución espacial de la Temperatura (°C) al cabo de 5 años

**FIGURA 7.95.** Distribución espacial del grado de saturación al cabo de 5 años

**FIGURA 7.96.** Distribución espacial de la Presión de líquido (kPa) al cabo de 10 años.

**FIGURA 7.97.** Distribución espacial de la Presión de gas (kPa) al cabo de 10 años

**FIGURA 7.98.** Distribución espacial de la Temperatura (°C) al cabo de 10 años

**FIGURA 7.99.** Distribución espacial del grado de saturación al cabo de 10 años

**FIGURA 7.100.** Distribución espacial de la Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) al cabo de 10 años

**FIGURA 7.101.** Distribución espacial del grado de saturación al cabo de 10 años

**FIGURA 7.102.** Distribución espacial de la Presión de gas (kPa) al cabo de 10 años.

**FIGURA 7.103.** Distribución espacial de la Presión de líquido (kPa) al cabo de 10 años