

# Formación de carbonatos en medios costeros asociados a la alteración de residuos siderúrgicos (Playa de Portazuelos, Asturias)

Pedro Álvarez-Lloret (1,2\*), Emma Quijada (1), Alejandro Cearreta (3)

(1) Departamento de Geología. Universidad de Oviedo, 33005, Oviedo (España)

(2) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada, 18005, Granada (España)

(3) Departamento de Geología. Universidad del País Vasco UPV/EHU, Apartado 644, 48080 Bilbao (España)

\* autor de correspondencia: [pedroalvarez@uniovi.es](mailto:pedroalvarez@uniovi.es)

**Palabras Clave:** Carbonatación, Escoria, Portazuelos, Litificación. **Key Words:** Carbonation, Slag, Portazuelos, Lithification.

## INTRODUCCIÓN

Entre los vertidos de actividades industriales caben destacar los residuos de siderurgia acumulados en numerosas zonas costeras del mundo. Por ejemplo, en Reino Unido, país con una larga tradición siderúrgica, se calcula que existen más de 160 millones de m<sup>3</sup> de residuos siderúrgicos, de los cuales alrededor del 17% se encuentran en zonas litorales o supralitorales (Riley et al., 2020). A nivel nacional, se han estudiado algunos depósitos de residuos de siderurgia acumulados en playas adyacentes al estuario del Nervión-Ibaizabal, en el País Vasco, en los que se han llegado a describir procesos de cementación temprana y desarrollo de “beachrocks” (Arrieta et al., 2011). En el presente trabajo, se documenta un depósito de residuos de siderurgia en la costa asturiana, concretamente en la playa de Portazuelos (concejo de Gozón). Estos materiales fueron vertidos al mar en la década comprendida entre 1962 y 1972 por la Empresa Nacional Siderúrgica (ENSIDESA), que transportaba los residuos de fundición mediante un teleférico desde su planta de Avilés hasta la zona de cabo Negro donde eran arrojados por el acantilado. Estos vertidos se acumularon en dicha ensenada y se litificaron produciendo una cementación de fases carbonáticas.

Este trabajo parte de la hipótesis sobre una posible relación entre la presencia de estos residuos de siderurgia y los procesos de litificación temprana ocurridos en esta playa. Para comprobar esta hipótesis, se establecieron los siguientes objetivos: 1) describir las características químicas de los clastos y sedimentos acumulados, 2) caracterizar composicional y estructuralmente los cementos precipitados, y 3) proponer un modelo genético que permita explicar la formación de los cementos identificados. Además, el estudio de los procesos de carbonatación mineral asociados a estos vertidos podrá servir para establecer potenciales estrategias de secuestro de CO<sub>2</sub> o metales pesados.

## METODOLOGÍA

Para la realización de este trabajo se tomaron un total de 17 muestras de campo a lo largo de una columna estratigráfica levantada en un corte de la playa de Portazuelos. A partir de estas rocas (“beachrock”) se prepararon láminas delgadas y probetas pulidas para los posteriores análisis mediante diversas técnicas de caracterización química, estructural y morfológica. La composición química de las muestras se determinó mediante un espectrómetro de fluorescencia de rayos X mod. Shimadzu EDX-720 (FXR-EDX), trabajando a un voltaje de 50 kV y una corriente de 40  $\mu$ A. La mineralogía de las probetas (*i.e.*, clastos de escorias de fundición y cementos) se estudió utilizando un difractómetro bidimensional de rayos X (2D-XRD) mod. Bruker D8 DISCOVER, equipado con un detector 2D DECTRIS PILATUS 3 100K-A, en las condiciones: Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1,5418$  Å), 50 kV y 30 mA, con colimadores intercambiables de 0,5-0,3-0,1 mm de diámetro. Los patrones 2D-XRD se registraron en un rango angular de barrido  $2\theta$  entre 20° y 60°, considerando 19 pasos totales de barrido y 40 s/paso. Además, se analizaron varias láminas delgadas de interés para el estudio de la textura de los cementos de las rocas mediante un microscopio electrónico de barrido (MEB) mod. JEOL JSM 5600 operando a 20 kV y 10 mA. Previamente las muestras fueron cubiertas con Au.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos del análisis mediante FRX de las probetas pulidas mostraron porcentajes relativos elevados para algunos elementos expresados como óxidos característicos en escorias de procesos de fundición ferrosos: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (41-53 %), CaO (18-26 %), SiO<sub>2</sub> (11-18 %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (9-11 %), MnO (5-7 %), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (3-6 %) y K<sub>2</sub>O (aprox. 1 %). La detección de SiO<sub>2</sub> indicaría la presencia de una fase silíceas, como el cuarzo u otras posibles fases silicáticas, junto con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y K<sub>2</sub>O. La presencia de CaO indicaría su asociación a carbonatos u otros silicatos. Adicionalmente, se detectaron elementos en menor proporción relativa (<0,5 %) como son ZnO, TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SrO, CuO y ZrO<sub>2</sub>.

Los análisis mediante XRD de los clastos más abundantes identificados en las probetas detectaron las fases cristalinas mullita junto con un fosfato de aluminio. La mullita es una fase cristalina de composición aproximada Al<sub>6</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>15</sub>, que puede provenir de los procesos de alta temperatura que se generan durante la producción del acero, ya que presenta una elevada estabilidad térmica y química, empleándose comúnmente como material refractario. Por otra parte, el fosfato de aluminio se utiliza como aglomerante en materiales refractarios para conseguir mayor estabilidad térmica. Además, los resultados también muestran la presencia de silicatos de calcio junto con óxidos de hierro y calcio, compuestos muy abundantes en escorias de fundición. El análisis por XRD también ha permitido determinar la presencia de cementos carbonatados, principalmente formados por calcita y aragonito, estando presente el cuarzo de forma puntual en algunas muestras. Mediante las imágenes de MEB se ha identificado la textura de cementos micríticos de composición calcítica y cristales aciculares que corresponderían a cementos de aragonito. Asimismo, los análisis químicos con EDX muestran que los clastos están compuestos por proporciones variables de Fe, Ca, Si, O, Mn y Mg. La comparación de estos análisis composicionales con la mineralogía de los clastos identificada con DRX, corroboraría que estos clastos están formados por silicatos de aluminio y de calcio, además de óxidos de hierro, de hierro y calcio, y de manganeso.

## CONCLUSIÓN

Los resultados obtenidos mediante estas técnicas han permitido identificar la composición mayoritaria de los clastos de las escorias (principalmente silicatos de calcio y aluminio, fosfatos de aluminio y óxidos metálicos) y la distribución y textura de las diferentes generaciones de cementos precipitados. El aumento de la alcalinidad y la lixiviación de calcio consecuencia de la alteración de los clastos de escoria (Bacocchi et al., 2010), junto con la presencia de grupos carbonatos disueltos en las aguas marinas, pudieron favorecer la precipitación de estos cementos carbonáticos y la formación de una “beachrock”, típica de costas más cálidas. Estos mecanismos de precipitación de carbonatos asociados a la acumulación de escoria de fundición en la playa de Portazuelos (Asturias, España) representan un interesante modelo para evaluar el uso potencial de residuos de siderurgia en el secuestro de CO<sub>2</sub> o la posible captación de metales pesados durante los procesos de carbonatación mineral.

## AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido apoyada por los proyectos: PCI2019-111931-2 (ACT-ERANET), MINECO RTI2018-095678-B-C21 (MCIU/AEI/FEDER, UE).

## REFERENCIAS

- Arrieta, N., Goienaga, N., Martínez-Arkarazo, I., Murelaga, X., Baceta, J.I., Sarmiento, A., Madariaga, J.M. (2011): Beachrock formation in temperate coastlines: Examples in sand-gravel beaches adjacent to the Nerbioi-Ibaizabal Estuary (Bilbao, Bay of Biscay, North of Spain). *Spectroc. Acta Pt. A-Molec. and Biomolec. Spectr.*, **80**, 55-65. DOI: 10.1016/j.saa.2011.01.031.
- Bacocchi, R., Costa, G., Di Bartolomeo, E., Poletini, A., Pomi, R. (2010): Carbonation of stainless steel slag as a process for CO<sub>2</sub> storage and slag valorization. *Waste and biomass valorization*, **1**, 467-477. DOI: 10.1007/s12649-010-9047-1.
- Riley, A.L., MacDonald, J.M., Burke, I.T., Renforth, P., Jarvis, A.P., Hudson-Edwards, K.A., McKie, J., Mayes, W.M. (2020): Legacy iron and steel wastes in the UK: Extent, resource potential, and management futures. *J. Geochem. Explor.*, **219**, 106630. DOI: 10.1016/j.gexplo.2020.106630.