Evolución Química de Lixiviados y Caracterización del Bandeado Rítmico de los Residuos en Depósitos de Fosfoyesos

/ JESÚS D. DE LA ROSA (1, 2) RAFAEL PÉREZ LÓPEZ (2), ANA M. SÁNCHEZ DE LA CAMPA (1, 3), DANIEL A. SÁNCHEZ-RODAS (1), JUAN CARLOS FERNÁNDEZ CALIANI (1, 2), XAVIER QUEROL (4)*

(1) CIQSO, Edificio Robert H Grubbs. Universidad de Huelva. Campus El Carmen. E21071 Huelva
(2) Departamento de Geología. Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva. Campus El Carmen. E21071 Huelva
(3) ETSI, Universidad de Huelva, Campus La Rábida. E21819 La Rábida
(4) IDEA-CSIC, C/ Jordi Girona, Barcelona

INTRODUCCIÓN

Desde el punto de vista geoquímico ambiental, uno de los depósitos con mayor interés son los derivados de la fabricación de fertilizantes ó fosfoyesos (Tayibi et al., 2009). En el caso de España, los principales depósitos de este tipo de residuos se encuentran en la ciudad de Huelva. Durante la fabricación de fertilizantes, el ataque de la materia prima (fosforita procedente de Bucrá, Norte de África) con ácido sulfúrico genera los fosfoyesos. Hasta 1998, los residuos se vertían directamente a la Ría de Huelva y luego se realizaba exclusivamente en las balsas localizadas en las marismas existentes en la margen derecha del Río Tinto.

En la actualidad se distinguen cuatro zonas relacionadas con los vertidos (zonas 1 y 4 restauradas, y zonas 2 y 3 sin restaurar) con un total de 1,200 ha de extensión, 120 Mton de residuos de fosfoyesos y hasta 10 Mm^3 de lixiviados ácidos con pH 1-2. La forma de almacenamiento en la zona 2 es piramidal con hasta 30 m de altura con respecto a la cota de la marisma. La zona 3 se define como balsa de seguridad y evaporación, siendo la que ha recibido y recibe los lixiviados ácidos derivados de la meteorización de los fosfoyesos mezclados con agua de lluvia y agua derivada de procesos industriales, principalmente desde la zona 2.

Previo a las operaciones de restauración de las balsas de fosfoyesos, y según requerimiento judicial, la prioridad de la empresa gestora de los residuos ha sido la evaporación de los lixiviados desde la zona 3 (Fig. 1). La evaporación se realiza de forma natural, alcanzándose un volumen de lixiviados de hasta 1Mm^3 en agosto de 2013.

Los periodos de evaporación y relleno de la zona 3 a través del bombeo de lixiviados desde la zona 2 y a través del agua de lluvia genera la precipitación de sales con bandeado rítmico (Fig. 2).

fig 1. *Imágenes de la zona 3 (evaporación y seguridad) durante periodos de evaporación (7-3-14 y 13-6-14) y precipitación de agua de lluvia (13-2-15).*

En este trabajo se realiza una caracterización geoquímica de los lixiviados y depósitos de sales con bandeado rítmico derivadas de la evaporación de los mismos.

METODOLOGÍA

En el año 2014 se realizó el muestreo semanal de lixiviados ácidos en la zona 3 con objeto de conocer la evolución química de iones y elementos traza durante los procesos de precipitación y recarga de lixiviados y agua de lluvia.

fig 2. *Imagen de probeta pulida con bandeado rítmico empleada en el análisis de SEM-EDS y elementos traza mediante ICP-MS.*

También se ha realizado el muestreo de depósitos bandeados en la zona 3, obteniéndose placas pulidas perpendiculares al bandeado que fueron estudiadas mediante ESEM y análisis de elementos traza a través de ICP-MS. Los elementos traza fueron analizados mediante un equipo ICP-MS AGILENT 7700 y los iones (Cl^-, NH_4^+, NO_3^-, SO_4^{2-} y NH_4^+) se analizaron a través de Cromatografía Iónica (Methrom 883 Basic IC Plus). Las imágenes de electrones secundarios y retrodispersados, así como análisis semicuantitativos de los minerales se realizaron mediante FEI-QUANTA 20.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización y evolución geoquímica de los lixiviados

En la Tabla 1 se muestra la composición química promedio de iones y elementos traza representativos de 32 muestras de lixiviados obtenidos durante el año 2014 en la zona 3 . Los rangos de pH varían entre 1,5 y 0,5, tratándose de una acidez muy alta. Todos los iones estudiados salvo F^- poseen un comportamiento muy parecido, diluyéndose durante la precipitación de agua de lluvia ó bombeo de lixiviado hacia la zona 3 (A y C en Fig. 3) ó incrementando la concentración durante la evaporación (B en Fig. 3).

palabras clave: Fosfoyesos, Residuo, Lixiviados, Bandeado rítmico

key words: Phosphogypsum, Waste, Leachates, Rhytmic layering

* corresponding author: **jesus@uhu.es**

ppm	Balsa 3	ppm	Balsa 3
NH_4^+	2759		
F^-	910	La	2,38
Cl^-	29537	Ce	1,51
NO^{3-}	297	Pr	0,34
SO_4^{2-}	10282	Nd	1,46
PO_4^{3-}	146315	Sm	0,38
		Eu	0,12
Sc	2,21	Gd	0,67
Co	2,70	Tb	0,12
Ni	22,1	Dy	0,88
Ga	0,37	Ho	0,24
Ge	0,30	Er	0,81
Se	0,67	Tm	0,12
Rb	15,9	Yb	0,79
Y	7,83	Lu	0,14
Zr	2,17	Hf	0,03
Nb	0,04	Ta	0,03
Mo	0,88	W	0,05
Cd	42,2	Tl	0,23
Sn	0,03	Pb	2,08
Sb	1,73	Bi	0,04
Cs	0,43	Th	0,08
Ba	0,15	U	105

Tabla 1. *Composición química de iones y elementos traza representativos.*

Fluoruro posee un comportamiento antagónico en comparación al resto de iones debido a la posible disolución de minerales de F durante los periodos de lluvia. La evaporación de los lixiviados produce la cristalización de minerales de F, empobreciéndolos en este elemento.

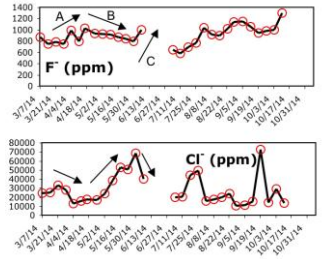

fig 3. *Evolución de la composición química de F^- y Cl^- en los lixiviados ácidos de la zona 3. A: precipitación de agua de lluvia, B: evaporación, C: bombeo de lixiviados hacia zona 3.*

La evolución de la composición de los aniones observada a lo largo del año 2014 se explica debido a la dilución promovida por la entrada de lixiviados desde la zona 2 y agua de lluvia, y evaporación, originando la precipitación de sales. La Fig. 4 presenta la evolución de elementos traza, observándose un comportamiento parecido al de los iones estudiados anteriormente.

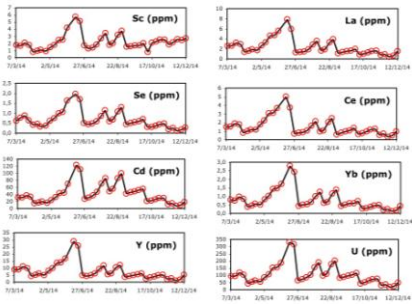

fig 4. *Evolución de la composición química de elementos traza representativos en los lixiviados ácidos de la zona 3.*

Caracterización geoquímica de bandeados rítmicos

La muestra elegida se define como una ritmita. En las bandas blanquecinas e incoloras se observan cristales idiomorfos de S+Ca (yeso) y F+Na+Si (malladrita), conteniendo de forma esporádica inclusiones de minerales de Fe, Cu, Ba, Cr y Pb entre otros. En las bandas de tonalidades verdosas (Fig. 2), el estudio mediante ESEM indica la presencia de grandes huecos y cavidades de forma tubular rodeadas por yeso y malladrita, además de agregados de cristales aciculares ricos en P+Fe+Na+Mg (Fig. 5 A-D). También existe una multitud de inclusiones de minerales de Zn, Pb y Se entre otros (Fig. 5C).

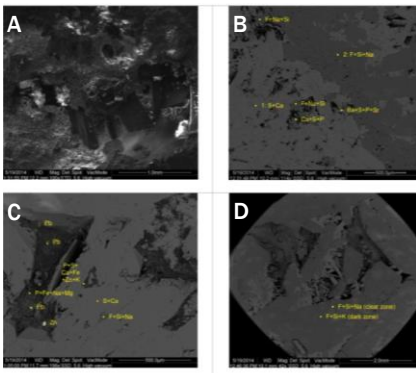

fig 5. *Imágenes ESEM de la banda verde, punto 14 de la fig 2.*

Se han estudiado elementos traza en 14 muestras de un transepto perpendicular al bandeado rítmico, las cuales fueron analizadas mediante ICP-MS con objeto de conocer sus variaciones composicionales. Las mayores concentraciones se encuentran en las bandas verdosas en comparación con las incoloras ó blanquecinas (Fig. 6). Destaca la presencia de importantes anomalías en Co+Cu+Zn+Cd+U. Sin embargo, las concentraciones en los lixiviados son muy superiores en comparación a los depósitos bandeados.

Este hecho se ha interpretado debido a la alta movilidad de estos elementos en soluciones ácidas, de tal forma que si llegan a cristalizar minerales con estos elementos, rápidamente pasarían al lixiviado originado por la precipitación de agua de lluvia y desde los concentrados en estado gel remanente del periodo de evaporación.

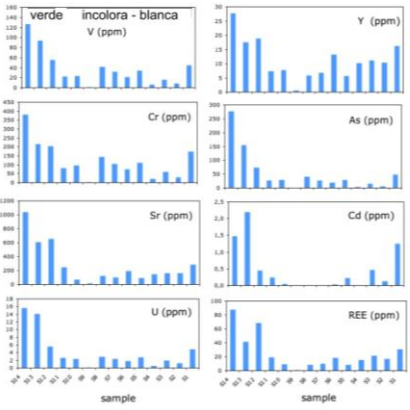

fig 6. *Variación de la composición química de elementos traza representativos de la muestra de la fig 2. Muestras S14 a S12 corresponden a las bandas verdosas y desde S11 a S1 alternancia de bandas incoloras y blanquecinas.*

CONCLUSIONES

En este trabajo se ha puesto de manifiesto las altas concentraciones de fosfato, cloruros, sulfatos y fluoruros de los lixiviados, y elementos traza con alto potencial tóxico tales como U, Ni, Cd y REE. La evaporación de los lixiviados ácidos genera depósitos de sales con bandeado rítmico con baja concentración relativa en los elementos mencionados. Este hecho convierte a las zonas de evaporación en las balsas de fosfoyesos en "trampas químicas" de elementos extraídos desde los fosfoyesos. En el caso de Huelva, este proceso ha durado al menos 20 años. El interés económico de algunos de estos elementos (e.g. U y REE) convierte a los lixiviados en un recurso susceptible de estudio y explotación.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (proyecto CGL-2014-54637-P) y por las Consejerías de Medio Ambiente (proyecto 10/2013/PC/00) y Economía, Innovación, Ciencia y Empleo (2011 RNM 7800 y 2012 RNM 2260).

REFERENCIAS

Pérez-López, R., Álvarez-Valero, AM, Nieto, J.M. (2007): Changes in mobility of toxic elements during the production of phosphoric acid in the fertilizer industry of Huelva (SW Spain) and environmental impact of phosphogypsum wastes. J. Haz. Mat., ***148****, 745-750*

Tayibi, H., Choura, M., López, F.A., Alguacil, F.J., López-Delgado, A. (2009): Environmental impact and management of phosphogypsum J. Env. Man., ***90****, 2377-2386.*