

Variabilidad estacional en la hidroquímica de los efluentes de la balsa de fosfoyesos de Huelva

Ricardo Millán-Becerro (1,2*), Rafael León (1), Rafael Pérez-López (1), Carlos Ruiz Cánovas (1), Francisco Macías (1)

(1) Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Huelva, 21071, Huelva (España)

(2) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada, 18071, Granada (España)

* corresponding author: ricardo.millan@dct.uhu.es

Palabras Clave: Acuífero antrópico, Balsa de fosfoyesos, Lixiviados ácidos y contaminados. **Key Words:** Anthropic aquifer, Phosphogypsum stack, acid and contaminated leachates.

INTRODUCCIÓN

La industria de fertilizantes fosfatados ubicada en el estuario de la Ría de Huelva ha estado vertiendo fosfoyesos durante casi 40 años sobre una enorme pila (aprox. 100 millones de toneladas de residuos acopiados en unos 12 km² de superficie) cerca de la ciudad de Huelva (SO de España). El fosfoyeso empapado en una fracción residual de ácido fosfórico fue acumulado en cuatro áreas de depósito (zonas 1, 2, 3 y 4) directamente sobre suelos de marismas del río Tinto (Fig. 1). La presencia de soluciones ácidas atrapadas en los poros del fosfoyeso hace que la pila se comporte de manera similar a un acuífero no confinado con aguas subterráneas altamente contaminadas (Pérez-López et al., 2011). El suelo de marisma provoca que el agua intersticial ácida y contaminada se retenga en profundidad y fluya lateralmente hasta emerger como salidas de borde (Pérez-López et al., 2016). Además, existe una recarga continua de agua estuarina en la zona profunda de la balsa, donde el fosfoyeso y el suelo de la marisma están en contacto directo. Como resultado, la pila de fosfoyeso es una fuente continua de contaminación al estuario debido a la liberación de grandes volúmenes de efluentes ácidos, es decir, alrededor de 335.000 m³/año, con altas concentraciones de contaminantes disueltos, tales como PO₄, F, Fe, Al, Zn, Cr, Cu, As, Sb y U, entre otros (Pérez-López et al., 2016). El objetivo de este trabajo es la identificación y caracterización geoquímica de todos los efluentes procedentes de la balsa de fosfoyesos, atendiendo a posibles variaciones estacionales, lo cual es un primer paso fundamental para cualquier plan de restauración.



Fig 1. Mapa de localización de la balsa de fosfoyesos sobre suelos de marismas del Río Tinto y puntos de muestreo de las salidas de borde.

METODOLOGÍA

El perímetro de la balsa de fosfoyesos fue inspeccionado para recoger muestras de salidas de borde durante 3 campañas de muestreo bajo diferentes condiciones hidrológicas: Mayo-Junio del 2014 y 2015 (periodo cálido-seco) y Noviembre del 2014 (periodo lluvioso). Durante las diferentes campañas de muestreo, un total de 215 muestras fueron tomadas de 95 puntos de descarga diferentes. Las muestras fueron tomadas con recipientes de polietileno estéril. El pH, el potencial redox (ORP), la conductividad eléctrica (CE) y la temperatura de las distintas muestras se midieron en el campo utilizando un equipo portátil Multiparamétrico Crison MM 40+. Las muestras fueron analizadas mediante HPLC para la determinación de aniones y mediante ICP-OES/MS para el análisis de cationes.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se mencionó anteriormente, la balsa de fosfoyesos de Huelva se comporta como un acuífero antrópico con numerosos puntos de descarga que liberan grandes cantidades de contaminantes al estuario de la Ría de Huelva. Las salidas de borde muestran baja variabilidad hidroquímica bajo las diferentes condiciones hidrológicas estudiadas (i.e., periodo cálido-seco y periodo lluvioso) (Fig. 2). Sin embargo, se pueden observar pequeñas fluctuaciones durante los diferentes periodos. Así, los contaminantes pueden ser clasificados de forma general en dos grupos de acuerdo con su comportamiento durante los diferentes escenarios. Por una parte, un grupo que incluye la mayoría de los contaminantes (e.g., PO_4 , F, Al, Zn, Cr, Ni, As, Cd, Sb o U) cuya concentración disuelta disminuye durante el periodo lluvioso como resultado de un efecto de dilución por recarga de agua de lluvia (Fig. 2). Por otra parte, un grupo que incluye contaminantes tales como el SO_4 y Fe, los cuales muestran sus concentraciones más altas durante el periodo lluvioso. Este incremento en la concentración de SO_4 y Fe es debido al lavado de sales evaporíticas sulfatadas acumuladas durante el verano en los márgenes del Río Tinto y en los distritos mineros (Cánovas et al., 2021), lo cual provoca un aumento de la concentración disuelta de SO_4 y Fe en el agua del río y consecuentemente en los lixiviados procedentes de la balsa de fosfoyesos durante el período lluvioso, dado que existe una conexión hidráulica entre el estuario de la Ría de Huelva y la balsa (Pérez-López et al., 2016).

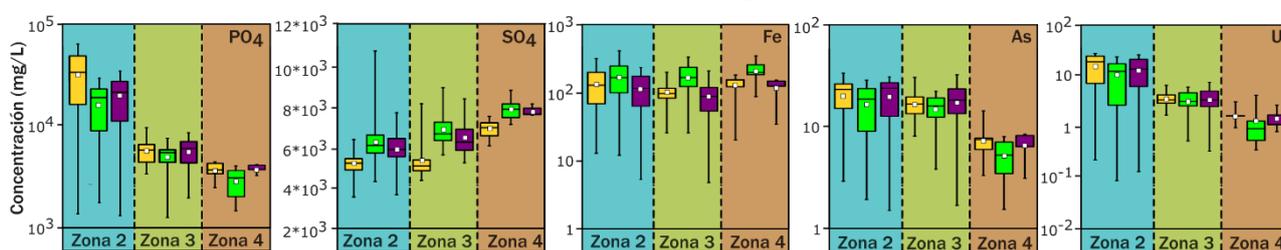


Fig 2. Concentraciones de los principales aniones y cationes disueltos en las salidas de borde durante las diferentes campañas de muestreo (mayo-junio 2014 y 2015 (períodos cálido-seco) color amarillo y morado, respectivamente y noviembre de 2014 (período lluvioso) color verde). Las cajas representan el rango de los percentiles 25 y 75, mientras que las líneas horizontales en los extremos de los bigotes representan los valores máximo y mínimo. La mediana y la media están representadas por una línea horizontal y un cuadrado, respectivamente, dentro de las cajas.

CONCLUSIONES

La hidroquímica de las salidas de borde sufre pequeñas fluctuaciones bajo diferentes condiciones hidrológicas, las cuales podrían estar producidas por la dilución por recarga de agua de lluvia durante el periodo lluvioso, que provoca una ligera disminución en la concentración de la mayoría de los contaminantes (e.g., PO_4 , F, Al, Zn, Cr, Ni, As, Cd, Sb o U); o por el lavado de las sales sulfatadas evaporíticas precipitadas durante el verano en el cauce del Río Tinto y en los distritos mineros abandonados que lo alimentan, provocando un aumento de la concentración disuelta de SO_4 y Fe en el agua del río y, por tanto, en los lixiviados de fosfoyesos durante el período lluvioso. Este estudio es fundamental para optimizar futuros sistemas de tratamientos para los lixiviados relacionados con los fosfoyesos.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades a través de los proyectos TRAMPA (PID2020-119196RB-C21) y VALOREY (MINECO; RTI 2018-101276-J-I00) y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional y la Universidad de Huelva a través del proyecto EMFHA-SIST (FEDER; UHU-1253533).

REFERENCIAS

- Cánovas, C.R., Basallote, M.D., Macías, F., Olías, M., Pérez-López, R., Ayora, C., Nieto, J. M., (2021): Geochemical behaviour and transport of technology critical metals (TCMs) by the Tinto River (SW Spain) to the Atlantic Ocean. *Sci. Total Environ.*, **764**, 143796. DOI:10.1016/j.scitotenv.2020.143796.
- Pérez-López, R., Castillo, J., Sarmiento, A.M., Nieto, J.M. (2011): Assessment of phosphogypsum impact on the salt-marshes of the Tinto river (SW Spain): Role of natural attenuation processes. *Mar. Pollut. Bull.*, **62** (12), 2787–2796. DOI:10.1016/j.marpolbul.2011.09.008.
- , Macías, F., Cánovas, C.R., Sarmiento, A.M., Pérez-Moreno, S.M. (2016): Pollutant flows from a phosphogypsum disposal area to an estuarine environment: an insight from geochemical signatures. *Sci. Total Environ.*, **553**, 42–51. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.02.070.