

# Estimación del aporte de contaminantes de la balsa de fosfoyesos al Estuario de Huelva

/RAFAEL PÉREZ-LÓPEZ (1), AGUASANTA MIGUEL SARMIENTO (2), SERGIO CARRERO (1), PABLO CRUZ-HERNÁNDEZ (1), FRANCISCO MACÍAS (1), SILVIA M. PÉREZ-MORENO (3), JOSÉ MIGUEL NIETO (1), JUAN PEDRO BOLÍVAR (3)

(1) Departamento de Geología. Universidad de Huelva. Campus "El Carmen" s/n, 21071, Huelva (España)

(2) Departamento de Geodinámica y Paleontología. Universidad de Huelva. Campus "El Carmen" s/n, 21071, Huelva (España)

(3) Departamento de Física Aplicada. Universidad de Huelva. Campus "El Carmen" s/n, 21071, Huelva (España)

## INTRODUCCIÓN

La producción de ácido fosfórico mediante ataque húmedo en el Polo Químico de Huelva conduce a la acumulación de un sub-producto conocido como fosfoyeso. El fosfoyeso contiene impurezas de metales tóxicos y radionucleidos. La balsa de fosfoyesos cubre un área de 1200 ha que contiene aprox. 120 Mt de residuos depositados directamente sobre las marismas saladas del estuario del río Tinto, a menos de 1 km de la ciudad de Huelva. La planta de fertilizantes cesó el vertido en 2010 por decisión de la Audiencia Nacional. Sin embargo, la balsa permanece ocupando las marismas del río Tinto. Esta balsa se localiza en el prisma de marea del estuario y no es estanca. Los efluentes que provienen de su lixiviación dejan una huella característica en el Estuario de Huelva e incluso puede extenderse a zonas remotas como resultado de la acción mareal (Bolívar et al., 2002). El principal objetivo de este trabajo es estudiar el grado de movilidad y la transferencia de contaminantes desde la balsa de fosfoyesos al medioambiente estuarino.

## METODOLOGÍA

El fosfoyeso de la balsa se muestreó a diferentes profundidades mediante sondeos realizados con una barrena hasta alcanzar el basamento de marisma. Los datos que se presentan corresponden a un muestreo en periodo húmedo, que es cuando la balsa tiene un mayor potencial contaminante. El estudio del grado de movilidad de los contaminantes se ha realizado mediante extracción y análisis del agua de poro por espectroscopia óptica de emisión con fuente de plasma acoplado por inducción (ICP-AES) para elementos mayores y espectroscopia de masas con fuente de plasma acoplado por inducción (ICP-MS) para elementos

traza. Además, se muestrearon los lixiviados o salidas de borde que proceden de la balsa y que alcanzan el Estuario de Huelva. Estas soluciones también se analizaron mediante ICP-AES e ICP-MS. Finalmente, se realizó un estudio mineralógico tanto del fosfoyeso como de algunos precipitados neoformados que aparecen a lo largo del perfil de fosfoyeso mediante microscopio electrónico de barrido (SEM) y difracción de rayos X (DRX).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Perfil de meteorización

El fosfoyeso es un residuo constituido casi en su totalidad por yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), el cual puede reciclarse como aditivo agrícola o como material de construcción. Además, la balsa de fosfoyesos contiene una pequeña fracción residual de ácidos libres procedentes del proceso industrial, principalmente ácido fosfórico, sulfúrico y fluorhídrico. El ácido fosfórico es el principal ácido residual y corresponde a

aquella fracción de producto que no ha podido separarse en la fábrica para su comercialización. La mayor parte de los contaminantes en la balsa son móviles y se concentran en las soluciones ácidas residuales que ocupan el espacio intersticial del residuo. Estas soluciones ácidas y potencialmente contaminantes representan en sí el verdadero riesgo ambiental de la balsa de fosfoyesos.

La balsa de fosfoyesos está expuesta a condiciones de meteorización. La región se caracteriza por un clima mediterráneo con inviernos lluviosos y veranos secos y cálidos. La dinámica de los contaminantes en la balsa está directamente influenciada por las variaciones estacionales. Durante el periodo de lluvias, las soluciones ácidas contaminantes migran a lo largo del perfil del fosfoyeso hacia las zonas más profundas en contacto con la marisma (Fig. 1). En la marisma, la ausencia de oxígeno y la alta concentración de materia orgánica favorecen la presencia de bacterias sulfato-reductoras cuya actividad metabólica genera

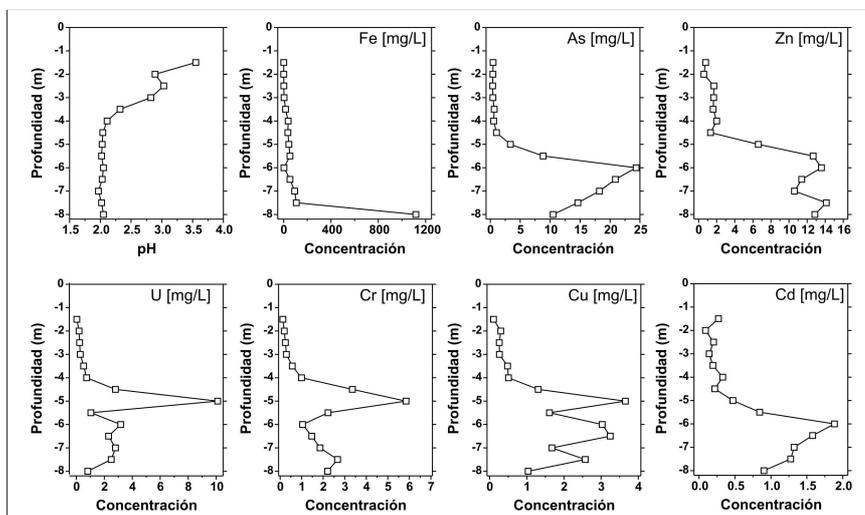


Fig. 1. Evolución con la profundidad del pH y de la concentración de los principales contaminantes en el agua de poro de las muestras de fosfoyeso. A los 8 metros se encuentra el basamento de marisma salada.

**palabras clave:** fosfoyeso, contaminantes, Estuario de Huelva.

**key words:** phosphogypsum, contaminants, Estuary of Huelva.

compuestos gaseosos de azufre. Estos gases reaccionan con los metales en solución y se produce la precipitación de sulfuros, lo que limita la capacidad contaminante de estas soluciones (Fig. 2; Pérez-López et al., 2011). Sin embargo, la marisma no tiene capacidad para retener todas las soluciones ácidas y una parte de los lixiviados migran lateralmente hasta su descarga directa al Estuario de Huelva.

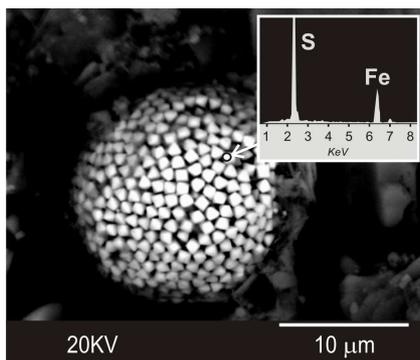


Fig. 2. Imagen de SEM de los sulfuros neoformados encontrados en el contacto con la marisma.

Por el contrario, durante el periodo seco, las soluciones ácidas contaminantes ascienden por capilaridad hasta alcanzar la superficie donde precipitan por evaporación numerosas sales eflorescentes que tapizan la balsa (Fig. 3). Estas sales son un reflejo del agua intersticial y concentran la mayor parte de los contaminantes tóxicos. Desde el punto de vista mineralógico, las sales están formadas por sulfatos [yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), hexahidrita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ) y basanita ( $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )], y en menor medida fosfatos [baricita ( $(\text{Mg,Fe})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), sampleíta ( $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) y natrofosfato ( $\text{Na}_7(\text{PO}_4)_2\text{F} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ )], fluoruros [malladrita ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ )] y cloruros [halita ( $\text{NaCl}$ )]. A diferencia de los sulfuros que se forman en el contacto con la marisma, la precipitación de las sales eflorescentes no limita la capacidad contaminante de la balsa ya que son fácilmente solubles y se disuelven con las primeras lluvias del invierno. La disolución de estas sales con la lluvia libera la acidez y los contaminantes previamente retenidos, haciendo que de nuevo entren en el sistema y que vuelvan a ser una amenaza ambiental. Por tanto, hay que poner especial atención a la existencia de las sales eflorescentes ya que su precipitación y posterior disolución constituye un ciclo anual que controla la liberación de contaminantes tóxicos.

### Salidas de borde

Como se comentó antes, en periodo húmedo, el exceso de agua de lluvia que se infiltra a través del perfil de la balsa se acumula en el basamento impermeable de marisma. Ese agua cargada de contaminantes migra lateralmente hasta alcanzar los bordes de la balsa. Así, en los extremos de la pila de fosfoyesos, existen numerosas surgencias que drenan el interior y que llegan al Estuario de Huelva. Las principales características de estas salidas de borde son su extrema acidez (pH promedio de 2.03) y elevada carga de contaminantes (valores promedios): 4135 mg/L de sulfatos, 66.6 mg/L de Fe, 16.3 mg/L de As, 13.5 mg/L de Zn, 3.07 mg/L de U, 2.77 mg/L de Cu, 2.53 mg/L de Cr y 1.47 mg/L de Cd, y otros elementos "minoritarios".

En este momento, es posible realizar un cálculo aproximado de la descarga total de contaminantes desde la balsa de fosfoyesos al Estuario de Huelva. El caudal de cada salida de borde estimado cualitativamente en campo es como máximo 1 L/s. Si consideramos que la concentración de contaminantes y dicho caudal son constantes a lo largo del año, podemos calcular la descarga anual de cada lixiviado a partir de las concentraciones analizadas y sumarlas. Así, la descarga total de contaminantes al estuario por lixiviación de la balsa de fosfoyesos es de 1043 ton/año de sulfatos, 16.8 t/a de Fe, 4.12 t/a de As, 3.41 t/a de Zn, 775 kg/a de U, 699 kg/a de Cu, 640 kg/a de Cr y 371 kg/a de Cd, y otros elementos "minoritarios".

El Estuario de Huelva también recibe la descarga de contaminantes procedentes de la actividad minera abandonada en la Faja Pirítica Ibérica a través de los ríos Tinto y Odiel. Ambos ríos están afectados por el drenaje ácido de mina que se origina por oxidación de los

residuos existentes en los entornos mineros. Considerando esta fuente de contaminación, los ríos Tinto y Odiel descargan al estuario 183803 ton/año de sulfatos, 7922 t/a de Fe, 3475 t/a de Zn, 1721 t/a de Cu, 36 t/a de As, 11 t/a de Cu, entre otros (Oliás et al., 2006). Así, la contribución exclusiva de la balsa de fosfoyesos al Estuario de Huelva representa menos del 1% del contenido total que llega para todos los contaminantes analizados, exceptuando As y Cd que es significativamente superior (10 % y 3 %, respectivamente).

### CONCLUSIONES

Estos resultados demuestran que el potencial de contaminación de la balsa de fosfoyesos al Estuario de Huelva es considerable. Sin embargo, pasa a un segundo plano al considerar el marco ambiental en el que se encuentra. No obstante, se recomienda un control exhaustivo de los caudales y de la química de estas descargas.

### AGRADECIMIENTOS

Esta investigación se ha financiado por un proyecto de excelencia de la Junta de Andalucía (P12-RNM-2260).

### REFERENCIAS

- Bolívar, J.P., García-Tenorio, R., Más, J.L. & Vaca, F. (2002): *Radioactive impact in sediments from an estuarine system affected by industrial waste releases. Environ. Int.*, **27**, 639-645.
- Oliás M., Cánovas C.R., Nieto J.M. & Sarmiento A.M. (2006): *Evaluation of the dissolved contaminant load transported by the Tinto and Odiel rivers (South West Spain). Appl. Geochem.*, **21**, 1733-1749.
- 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**, 2787-2796.

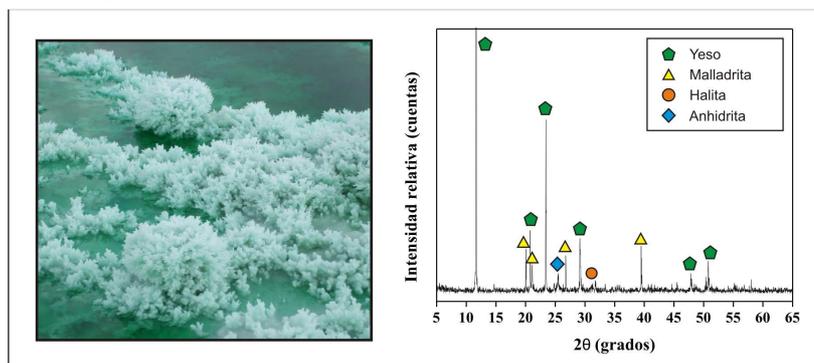


Fig. 3. Fotografía de las eflorescencias que tapizan la superficie de la balsa en época seca así como un análisis ejemplo de DRX.