



RESUMEN DE LA TESIS DOCTORAL

DATOS DEL/ DE LA DOCTORANDO/A:

Apellidos y nombre: Torres Sánchez Raquel	NIF/ Pasaporte: [REDACTED]	Nacionalidad: [REDACTED]
Dirección a efectos de notificaciones: [REDACTED]		
Teléfono: [REDACTED]	EMAIL: [REDACTED]	
ID ORCID:		Compruebe/Obtenga su ORCID a través de la BUH
Según formato: 0000-0002-9108-8903		

DATOS DE LA TESIS DOCTORAL:

Título: Evaluation of the atmospheric impact derived from the evaporation of phosphogypsum acid leachates. Evaluación del impacto a la atmósfera e implicaciones a la calidad del aire de lixiviados ácidos de fosfoyesos.
Programa Oficial de Doctorado al que se adscribe: Ciencia y Tecnología Industrial y Ambiental
Departamento: Ciencias de la Tierra
Director/es: Dr.: Jesús D. de la Rosa Díaz. ID ORCID: 0000-0001-6644-8754 Dr.: Daniel A. Sánchez-Rodas Navarro ID ORCID: 0000-0002-4803-4248

Resumen en **inglés** que será usado para la base de datos del Ministerio TESEO (**máx. 4000 caracteres**)

La ciudad de Huelva (SO España) ha sido altamente industrializada desde los años 60. Una fábrica de fertilizante fosfatados se instaló con el fin de producir ácido fosfórico (H_3PO_4) por el proceso húmedo. Este proceso implica la generación de un residuo sólido (fosfóyoso, PG) y residuos líquidos (agua de proceso y salmueras). Los residuos se vertían en un área de 12 km² en una marisma situada a 500 m de la población. Las áreas no restauradas (ca. 4.0 km²) corresponden a la pirámide de PG y la balsa de evaporación.

Debido a la naturaleza radiactiva del PG, el estudio de la contaminación derivada se ha centrado en la radioactividad. Sin embargo, la contaminación atmosférica puede derivar de la resuspensión de metales contenidos en el residuo, así como de las emisiones de HF gaseoso derivadas de la evaporación de los residuos líquidos. El principal objetivo de la tesis es estudiar la contaminación atmosférica derivada del depósito de PG. Los siguientes objetivos específicos se han establecido: Caracterización geoquímica de PG, sales bandeadas y salmueras presentes en la balsa de evaporación; Caracterización geoquímica de los niveles de HF gaseoso emitidos por el residuo así como los niveles en los alrededores de la balsa de evaporación y la ciudad de Huelva; Estudio previo de contaminación del material atmosférico particulado a través del polvo doméstico; Caracterización geoquímica de partículas fugitivas derivadas de la balsa de evaporación y su dispersión.

Para estudiar la evolución geoquímica de las salmueras y sus implicaciones en la calidad del aire, 0.5 l de salmueras han sido recogidos semanalmente durante tres años. Las concentraciones de HF en aire ambiente han sido estudiadas mediante cartuchos pasivos Radiello® en campañas de verano e invierno. Además, un analizador de HF se ha situado en la ciudad de Huelva para estudiar las concentraciones de HF durante dos años. Por último, se han llevado a cabo experimentos de emisión bajo condiciones de campo y de laboratorio.

Los resultados muestran que las salmueras se generan mediante ciclos de evaporación-precipitación-disolución. Se han encontrado estacionalidad, con las concentraciones superiores asociadas a la evaporación de las salmueras, especialmente en septiembre, y, concentraciones inferiores asociadas a la época lluviosa (abril-mayo). El elemento F muestra un comportamiento opuesto, con concentraciones superiores en la época lluviosa. En mayo se miden las concentraciones superiores de HF en la ciudad de Huelva, incrementando desde el valor de fondo (40 ng/m³) hasta 0.3 µg/m³ a medio día. Las concentraciones son superiores en los alrededores del depósito de PG, alcanzando 17 µg/m³ en el centro de la balsa de evaporación. La tasa de emisión diaria de PG en invierno se establece en 21 g/ha, inferior a la emisión asociada a las salmueras (2.5 ton a final de verano). En resumen, la disponibilidad de HF en salmueras es el principal factor que controla las concentraciones de HF en la ciudad de Huelva.

El estudio preliminar de polvo doméstico muestra que los elementos traza asociados al depósito de PG (Th y U) están asociados a la fracción de deposición atmosférica y a la fracción de partículas en suspensión. La deposición atmosférica total ha sido estudiada en el centro de la balsa de evaporación y a distancias crecientes (0.5 km, 1.5 km y 54 km). Además, se ha realizado



Los resultados muestran la acidificación de la deposición atmosférica en el depósito de PG. La concentración de los compuestos directamente relacionados con el residuo (F^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , U, V y tierras raras) disminuye con la distancia al depósito. Tres fuentes han sido directamente relacionadas con el residuo: PG, Gypsum + Impurities y Sales Bandeadas. Las tres fuentes contribuyen en un 35 % (15 g/año) de la deposición total en el depósito de PG. La fuente Gypsum + Impurities alcanza la ciudad a 0.5 km del depósito y contribuye en un 6% (1.0 g/año) de la deposición total atmosférica. El muestreo a alta resolución muestra partículas asociadas al residuo menores de 10 μm de diámetro, compuestas por $Ca \pm S \pm P$, ricas en F, yeso y mezclas complejas. Estas partículas alcanzan la ciudad bajo vientos de componente SO-S-SE.

Los resultados sugieren la necesidad de incluir en un futuro plan de restauración la eliminación de sales bandeadas y salmueras a final del verano. Además, un plan de vigilancia ambiental debería ser considerado con el fin de evitar el impacto de partículas fugitivas de PG en la ciudad.

Resumen en **inglés** que será usado para la base de datos del Ministerio TESEO (máx. 4000 caracteres)

The city of Huelva (SW Spain) has been highly industrialized since the 60s. Among several industries, a phosphate fertilizer factory was settled with the aim of producing phosphoric acid (H_3PO_4) by the wet process. This process involves the generation of a solid residue (phosphogypsum, PG) and liquid residues (process water and brines). The wastes generated were dumped in an area of 12 km^2 of a marshland, just 500 m distance from the population. The unrestored areas (ca. 4.0 km^2) corresponds to a PG pyramidal stack and a PG evaporation pond.

Owing to the NORM nature of the PG, the environmental pollution assessment has been focused in radioactivity. Nonetheless, atmospheric pollution may be derived from the resuspension of metals and metalloids contained in the residue, as well as gaseous HF emissions derived from the evaporation of the liquid residue. The main objective of the thesis is to study the atmospheric pollution derived from the PG deposit. The following specific objectives have been considered: Geochemical characterization of layered salts and brines present in the PG evaporation pond; Geochemical characterization of HF levels emitted by the residue (PG, layered salts and brines), as well as, levels in the surroundings areas of the PG evaporation pond and the city of Huelva; Previous study on atmospheric particulate matter (APM) pollution through household dust; Geochemical characterization of fugitive particles derived from the PG evaporation pond and its spreading.

In order to study the geochemical evolution of brines and the environmental implications regarding air quality, 0.5 l of brines present in the deposit were collected once a week during three years. The HF concentrations in air has been studied by Radiello® passive cartridges in winter and summer campaigns. In addition, an HF analyser was placed in the city of Huelva to study the HF concentrations during two years. Finally, emission experiments were performed under field and laboratory conditions.

Results show that brines are generated by cycles of evaporation-precipitation-dissolution. Seasonality was found, with higher concentrations associated to brines evaporation, especially in September; and, lower concentrations associated to rainfall (April – May). The element F shows an opposite behaviour, with higher concentrations after the rainy season. During May, higher concentrations of HF were recorded in the city of Huelva, increasing from background value ($40 ng/m^3$) to $0.3 \mu g/m^3$ at noon. The concentrations were higher in the surroundings of the PG deposit, reaching $17 \mu g/m^3$ in the centre of the PG evaporation pond. The average daily emission rate for PG in winter is settled in $21 g/ha$, markedly lower than the emission of brines (2.5 tons of HF by the end of summer). In summary, the availability of brines is the main factor controlling HF concentrations in Huelva.

The preliminary study of household dust showed that trace elements of the PG deposit (Th and U) were associated to the deposition fraction and also to suspended particles. The total atmospheric deposition in the city of Huelva has been studied in three sampling points: centre of the PG evaporation pond and at increasing distance (0.5 km, 1.5 km and 54 km). Furthermore, a high resolution sampling was performed in four months with the purpose of individually studying size, shape and composition of the particles deposited at 0.5 km from the deposit.

The results show the acidification of the atmospheric deposition in the PG deposit. The concentration of the compounds directly associated to the residue (F^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , U, V and rare earth elements) decreased with increasing distance. Three sources directly related to the PG deposit were identified: PG, Gypsum + Impurities; and Layered salts. The three sources contributed in 35% (15 g/yr) to the total atmospheric deposition in the PG pond. Gypsum + Impurities reached the city (0.5 km) and contributed in 6% (1.0 g/yr) to the total deposition. The high resolution sampling results showed that particles associated to the PG deposit and reaching the city (0.5 km) were small (< 10 μm diameter) and composed by $Ca \pm S \pm P$, fluoride rich particles, gypsum and complex mixtures. These particles reached the 0.5 km sampling point under SW-S-SE winds.

The results suggest that the removal of brines and layered salts should be considered in the restoration plan. It should take place at the end of summer. Furthermore, an environmental surveillance plan should be considered in order to avoid the impact of fugitive PG particles in the city.



Universidad de Huelva

Palabras claves en **castellano** que deben coincidir con las enviadas a la base de datos TESEO (**máx. 5 descriptores o palabras claves, separadas por coma**)

Fosfoyeso; calidad aire; HF; deposición atmosférica

Palabras claves en **inglés** que deben coincidir con las enviadas a la base de datos TESEO (**máx. 5 descriptores o palabras claves, separadas por coma**)

Phosphogypsum; air quality; HF; atmospheric deposition

Materias UNESCO (seleccione, picando en [+], alguno de los campos, disciplinas o subdisciplinas que aparecen en la siguiente url: <http://rabida.uhu.es/dspace/page/unesco>)

Química atmosférica

¿TESIS POR COMPENDIO DE PUBLICACIONES?

SI

(tachar lo que no proceda)

Algunas publicaciones, por respeto a los posibles conflictos de propiedad intelectual relativos a su difusión, serán sustituidas por referencia, resumen y DOI o enlace al artículo.

En Huelva, 16/10/2020

Firma del interesado

Fdo.