



RESUMEN DE LA TESIS DOCTORAL

DATOS DEL/ DE LA DOCTORANDO/A:

Apellidos y nombre: Guerrero Márquez, José Luis	NIF/ Pasaporte: [REDACTED]	Nacionalidad: [REDACTED]
Dirección a efectos de notificaciones: [REDACTED]		
Teléfono: [REDACTED]	EMAIL: [REDACTED]	
id [REDACTED] 0002-4442-9752		

DATOS DE LA TESIS DOCTORAL:

Título: Evaluation of the impact produced by the Huelva phosphogypsum stacks on their estuarine environment
Programa Oficial de Doctorado al que se adscribe: Ciencia y Tecnología Industrial y Ambiental
Departamento: Ciencias Integradas (Física aplicada)
Director/es: Dr./Dra.: Juan Pedro Bolívar Raya ORCID: 0000-0001-9258-6341 Dr./Dra.: Manuel Olías Álvarez ORCID: 0000-0001-5394-3449
Resumen en castellano que será usado para la base de datos del Ministerio TESEO (máx. 4000 caracteres) <p>La producción de ácido fosfórico a partir del ataque químico de la roca fosfórica con ácido sulfúrico (vía húmeda), genera fosfoyeso (FY) como residuo. El FY está compuesto principalmente de yeso, pero también contiene altos niveles de contaminantes como metales pesados, ácidos, radionúclidos naturales y otros elementos traza. Las cinco plantas de ácido fosfórico incluidas en el complejo químico industrial de Huelva generaron unos 100 Mt de FY desde 1968 hasta finales de 2010 cuando cesó su actividad productiva. Estos residuos se almacenan en grandes pilas sobre las marismas del estuario del Río Tinto cubriendo una superficie de aproximadamente 1000 ha, junto al casco urbano de la ciudad de Huelva (SO de España). Las balsas de FY se dispusieron directamente sobre el sedimento sin ningún tipo de aislamiento, y actualmente se encuentran en gran parte de su extensión sin ningún tipo de capa de cobertura, estando expuestas a los agentes externos. Esta gestión del FY ha generado su meteorización y una emisión significativa de contaminantes a su entorno.</p> <p>El principal objetivo de esta Tesis ha sido evaluar el impacto producido por las balsas de FY de Huelva en su entorno estuarino, centrándose en el impacto producido en los sedimentos de marisma subyacentes y las aguas de la ría del Tinto.</p> <p>Se tomaron muestras sedimentarias de diferentes profundidades, seleccionadas de siete testigos recogidos en diversas ubicaciones de las balsas, de las cuales se analizaron los principales elementos contaminantes y radionucleidos naturales. Por otro lado, durante un año se recolectaron de forma mensual muestras de agua de los ríos Odiel y Tinto y sus respectivos estuarios y se determinó la concentración de actividad de isótopos U y Th y ²¹⁰Po. Además, se estudió mediante experimentos de mezcla el comportamiento de metales pesados y radionucleidos naturales cuando los lixiviados ácidos de las balsas alcanzan el medio marino.</p> <p>Los resultados de esta Tesis mostraron que los sedimentos de marisma actúan como una “barrera” para los contaminantes procedentes de las balsas de FY y la infiltración de los lixiviados es muy limitada, alcanzando una profundidad máxima de unos 50 cm. La contaminación por ²³⁰Th, ²²⁶Ra y ²¹⁰Pb se restringe principalmente a los primeros 20 cm de sedimentos debido a procesos de mezcla, mientras que los isótopos de U alcanzan profundidades algo mayores (hasta unos 50 cm) en relación con procesos de lixiviación debido a su menor reactividad y mayor concentración en los lixiviados. Estos resultados tienen una enorme relevancia para el diseño del proyecto de restauración de las balsas de FY, y concretamente para el nuevo canal perimetral que se proyecta construir, sugiriendo que este debe alcanzar como mínimo 1 m de profundidad por debajo de la base de las balsas, para asegurar la recolección completa de los lixiviados y evitar su liberación en el estuario del río Tinto.</p> <p>Las aguas de los ríos Tinto y Odiel presentan concentraciones de isótopos de U y Th y ²¹⁰Po de uno a tres órdenes de magnitud superiores a las aguas continentales no perturbadas, debido al fuerte impacto producido por el drenaje ácido de minas (DAM). Los radionucleidos estudiados muestran un claro comportamiento estacional en estos ríos, con tres etapas bien diferenciadas durante el año. Se demostró un comportamiento no conservativo de los radionucleidos analizados en los estuarios debido a los procesos de coprecipitación/adsorción producidos por el aumento del pH. Se observó el importante impacto</p>



radiactivo que producen las salidas de borde de las balsas de FY al estuario del Tinto, principalmente durante los meses más lluviosos, aumentando la concentración de isótopos de U y ^{210}Po en la fase particulada.

Finalmente, los experimentos de mezcla arrojaron conclusiones relevantes. Los lixiviados ácidos del FY presentan concentraciones de metales pesados y radionucleidos naturales (isótopos de U y ^{210}Po), de dos a tres y de cuatro a cinco órdenes de magnitud superiores, respectivamente, a sistemas acuáticos no perturbados. Los elementos mayoritarios y algunos metales pesados como Mn, Ni, Cd, As, Sb y Co mostraron un comportamiento conservativo durante la neutralización de los lixiviados con agua de mar, permaneciendo en la fase líquida, mientras que otros como Al, Fe, Cr, Zn, Cu y Pb precipitaron y/o se adsorbieron sobre la fase sólida. Los isótopos U y ^{210}Po presentaron un claro comportamiento no conservativo probablemente debido a procesos de coprecipitación/adsorción en los precipitados formados. Estos precipitados mostraron concentraciones de metales pesados y radionucleidos naturales (isótopos de U y ^{210}Po) de uno a tres órdenes de magnitud mayores que suelos no perturbados, evidenciando el importante impacto ambiental producido por las balsas en su entorno.

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

The manufacturing of phosphoric acid from the chemical attack of the phosphate rock with sulfuric acid (wet process), generates phosphogypsum (PG) as a waste. PG is mainly composed of gypsum, but also contains high levels of pollutants such as heavy metals, acids, natural radionuclides, and some others trace elements. The five phosphoric acid plants included in the chemical industrial complex of Huelva generated around 100 Mt of PG from 1968 to the end of 2010 when its productive activity stopped. These wastes are stored in large piles on the salt marshes of the Tinto River covering an area about 1000 ha, close to the urban centre of Huelva (SW of Spain). The PG stacks were directly disposed on the salt marsh sediments without any type of insulation, and in large proportion of their extension they are currently without any type of cover layer, being exposed to the external agents. This management of PG has generated its weathering and significant emissions of pollutants into their surroundings.

The main objective of this Thesis has been to evaluate the impact produced by the Huelva PG stacks on their estuarine environment, focusing on the impact produced into the underlying salt marsh sediments and the waters of the Tinto estuary.

Sediment samples from different depths were taken, which were selected from the seven cores collected at different locations of the stacks, and the pollutant elements and natural radionuclides were analysed. On the other hand, water samples from the Odiel and Tinto rivers and their respective estuaries were collected monthly throughout a year and the activity concentration of U-Th isotopes and ^{210}Po was determined. In addition, the behaviour of heavy metals and natural radionuclides when the acidic leachates from the stacks reach the marine environment was studied by means of mixing experiments.

The results of this Thesis showed that the salt marsh sediments act as a “barrier” for the pollutants coming from the PG stacks and the infiltration of leachates is very limited, reaching a maximum depth of about 50 cm. The pollution by ^{230}Th , ^{226}Ra and ^{210}Pb is mainly restricted to the first 20 cm of sediments due to mixing processes, while U-isotopes reach a bit higher depths (up to around 50 cm) in relation to leaching processes due to their lower reactivity and higher concentration in the polluted leachates. These results are of great relevance in the design of the restoration project of the PG stacks, and specifically for the new perimeter channel that is planned to build, suggesting that it should reach a depth of at least 1 m below the base of the stacks, to ensure the complete collection of leachates and prevent their release in the Tinto River estuary.

The waters of the Odiel and Tinto rivers showed concentrations of U-Th isotopes and ^{210}Po from one to three orders of magnitude higher than unperturbed continental waters due to the strong impact produced by the acid mine drainage (AMD). The studied radionuclides show a clear seasonal behaviour in these rivers, with three well-differentiated stages during the year. A non-conservative behaviour of the analysed radionuclides in the estuaries was demonstrated due to coprecipitation/adsorption processes produced by the increase of pH. It was also observed the significant radioactive impact produced by the polluted outflows from the PG stacks into the Tinto estuary, mainly during the rainiest months, increasing the concentration of U-isotopes and ^{210}Po in the particulate phase.

Finally, the mixing experiments provided relevant conclusions. The acidic PG leachates show heavy metals and natural radionuclides (U-isotopes and ^{210}Po) concentrations from two to three and from four to five orders of magnitude higher, respectively, than unperturbed aquatic systems. Major elements and some heavy metals as Mn, Ni, Cd, As, Sb and Co showed a conservative behaviour during the neutralisation of the leachates with seawater, remaining in the liquid phase, while other ones as Al, Fe, Cr, Zn, Cu and Pb precipitated and/or were adsorbed onto the solid phase. The U-isotopes and ^{210}Po showed a clear non-conservative behaviour probably due to coprecipitation/adsorption processes onto the formed precipitates. These precipitates exhibit heavy metal and natural radionuclide (U-isotopes and ^{210}Po) concentrations from one to three orders of magnitude higher than unperturbed soils, demonstrating the serious environmental impact produced by the stacks into their surroundings.

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; contaminación; radionucleidos naturales; marisma; estuario



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; pollution; natural radionuclides; metals; estuary

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>)

2210.24 Radioquímica; 2301.16 Análisis Radioquímico; 2303.18 Metales; 2391 Química Ambiental; 25 Ciencias de la Tierra y del Espacio; 2503 Geoquímica; 2506.18 Sedimentología; 2508 Hidrología; 2508.14 Aguas Superficiales; 2511.04 Química de Suelos

¿TESIS POR COMPENDIO DE PUBLICACIONES?

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.

Trabajos actualmente publicados:

Guerrero, J.L., Gutiérrez-Álvarez, I., Mosqueda, F., Olías, M., García-Tenorio, R., Bolívar, J.P., 2019. Pollution evaluation on the salt marshes under the phosphogypsum stacks of Huelva due to deep leachates. Chemosphere, 230, 219-229. 10.1016/j.chemosphere.2019.04.212

Guerrero, J.L., Gutiérrez-Álvarez, I., Mosqueda, F., Gázquez, M. J., García-Tenorio, R., Olías, M., Bolívar, J. P., 2020a. Evaluation of the radioactive pollution in the salt marshes under a phosphogypsum stack system. Environ. Pollut., 258, 113729. 10.1016/j.envpol.2019.113729

Guerrero, J. L., Pérez-Moreno, S.M., Gutiérrez-Álvarez, I., Gázquez, M. J., Bolívar, J. P., 2020b. Behaviour of heavy metals and natural radionuclides in the mixing of phosphogypsum leachates with seawater. Environ. Pollut., 115843. In press. 10.1016/j.envpol.2020.115843

Guerrero, J.L., Gutiérrez-Álvarez, I., Hierro, A., Pérez-Moreno, S.M., Olías, M., Bolívar, J. P., 2021. Seasonal evolution of natural radionuclides in two rivers affected by acid mine drainage and phosphogypsum pollution. Catena, 197, 104978. 10.1016/j.catena.2020.104978

En Huelva,
Firma del interesado

Fdo. José Luis Guerrero Márquez