



TÍTULO

**TRATAMIENTO ALCALINO DE LOS LIXIVIADOS ÁCIDOS
CONTAMINANTES DE LA Balsa de Fosfoyesos de Huelva
BASADO EN ESTUDIOS TEÓRICOS DE MODELIZACIÓN GEOQUÍMICA**

AUTOR

Alejandro Pérez Rodríguez

Esta edición electrónica ha sido realizada en 2021

Director	Dr. D. Rafael Pérez López
Instituciones	Universidad Internacional de Andalucía ; Universidad de Huelva
Curso	<i>Máster Oficial Interuniversitario en Tecnología Ambiental (2020/21)</i>
©	Alejandro Pérez Rodríguez
©	De esta edición: Universidad Internacional de Andalucía
Fecha documento	2021



**Atribución-NoComercial-SinDerivadas
4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0)**

Para más información:

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es>

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.en>



TRATAMIENTO ALCALINO DE LOS LIXIVIADOS ÁCIDOS CONTAMINANTES DE LA Balsa DE FOSFOYESOS DE HUELVA BASADO EN ESTUDIOS TEÓRICOS DE MODELIZACIÓN GEOQUÍMICA

Alejandro Pérez Rodríguez

**TRABAJO ENTREGADO PARA LA OBTENCIÓN DEL
GRADO DE MÁSTER EN TECNOLOGÍA AMBIENTAL**

Modalidad: “Profesional”

07/06/2021

Director:

Dr. Rafael Pérez López

Colaborador:

M.Sc. Ricardo Millán Becerro

AGRADECIMIENTOS

Este Trabajo de Fin de Máster se ha realizado dentro del proyecto FEDER (UHU-1253533): Evaluación de la movilidad de contaminantes de la balsa de fosfoyesos de Huelva y propuesta de sistema de tratamiento (EMFHA-SIST).

Lo que parecía no acabar ha llegado a su fin pero el recorrido sin dudas ha sido gratificante y constructivo de esos que te van puliendo a cada paso y te hacen más fuertes, he crecido con la realización de este trabajo. Son varias las personas que han tenido que ver de forma directa e indirecta con la realización de este logro y con el empuje y sostén que he necesitado para consolidar este trabajo, quiero agradecer:

- ✓ A mi director de tesis, Rafael Pérez López, por haber confiado en mí desde el primer momento, empujar este proyecto y por enseñarme en cada corrección como ser mejor profesional.
- ✓ A Ricardo Millán por el apoyo, por su aporte que brindó forma e ideas a este trabajo.
- ✓ A mi madre y mi hermana porque la distancia no ha impedido que sigan atentas a cada una de mis cosas y me digan siempre que puedo dar más.
- ✓ A Cáritas de Huelva y en particular a Isabel por creer en mí, apoyarme y brindarme la seguridad que necesitaba cuándo pensaba que todo estaba perdido.
- ✓ A mis amigos de cerca y lejos, esos que son testigos de mis deseos por cumplir este sueño.

“El éxito no está en la perfección, sino en la motivación, el esfuerzo y la constancia”

M^a Victoria Martínez

RESUMEN

La contaminación causada por la lixiviación de la balsa de fosfoyesos de Huelva (SO de España) resulta un asunto preocupante ya que afecta al entorno estuarino donde se emplaza este residuo. Todo apunta a que esta contaminación persistirá incluso después de aplicar la restauración por encapsulamiento propuesta por la industria responsable. La presente investigación se centra en optimizar un sistema de tratamiento alcalino para estos lixiviados mediante modelización geoquímica con el código PHREEQC. Con tal fin, por un lado, se utilizó una muestra de lixiviado de la balsa de fosfoyesos con un pH de 2.12 y elevadas concentraciones de contaminantes. Por otro lado, se emplearon tres reactivos alcalinos: calcita (CaCO_3 ; 25.0 g/L), magnesia (77% MgO ; 10.1 g/L) y portlandita (Ca(OH)_2 ; 18.5 g/L). Las simulaciones consistieron en valorar el comportamiento de aniones y cationes presentes en los lixiviados durante la adición de cada uno de los reactivos alcalinos, haciendo especial hincapié en las fases minerales que controlan la movilidad de los contaminantes.

Los resultados obtenidos evidenciaron la neutralización de acidez de los lixiviados y, por consiguiente, la disminución de la solubilidad de los contaminantes, lo cual favorece la precipitación de fases minerales que retienen estos elementos. Se pudo constatar que la mayor retención de la contaminación está asociada a la precipitación de fosfatos y, en menor medida, fluoruros. Basado en la eficacia de estos procesos y de la relación coste vs. efectividad, la portlandita fue seleccionada como el mejor reactivo alcalino para su posible aplicación en futuros sistemas de tratamiento. Con el consumo de 13.1 g/L de reactivo se consigue elevar el pH a 9.70. Concomitante con este aumento de pH se produce la eliminación del 100% de fosfatos, zinc y hierro, 99% de fluoruros y aluminio y del orden del 90% para otros elementos trazas (arsénico, cromo, cobre y uranio). Los resultados alcanzados muestran alto grado de similitud con los datos obtenidos en estudios previos de laboratorio, lo cual permite la validación del modelo utilizado. El modelo geoquímico nos permite además calcular, sin necesidad de experimentos reales, qué cantidad de reactivo utilizar para evitar alcanzar pH extremadamente alcalinos que supongan un nuevo aumento de la solubilidad de los contaminantes, lo cual implicaría un gasto innecesario y un tratamiento inadecuado. En resumen, habría que destacar esta investigación como un buen punto de partida hacia posibles diseños de actuaciones futuras sobre los lixiviados de las balsas de fosfoyesos de Huelva.

ABSTRACT

The contamination caused by the leaching from the phosphogypsum stack located at Huelva (SW Spain) is a matter of concern considering that reaches the estuarine environment where this waste is stack-piled. Everything indicates that this contamination will persist even after applying the encapsulation restoration proposed by the responsible industry. The current research is focused on optimizing an alkaline treatment system for these leachates using geochemical modelling with the PHREEQC code. For this purpose, on the one hand, a sample of acid leachate from the phosphogypsum stacks with a pH of 2.12 and high pollutant concentrations was used as starting point. On the other hand, three alkaline reagents were used: calcite (CaCO_3 ; 25.0 g/L), magnesia (77% MgO ; 10.1 g/L) and portlandite (Ca(OH)_2 ; 18.5 g/L). The simulations consisted of evaluating the behaviour of anions and cations present in the leachates during the addition of each of the alkaline reagents, with special emphasis on the mineral phases that control the mobility of the pollutants.

The results obtained showed the neutralization of acidity of the leachates and, consequently, the decrease in the solubility of the pollutants, which favours the precipitation of mineral phases that retain these elements. It was found that the highest removal of contamination is associated with the precipitation of phosphates and, to a lesser extent, fluorides. Based on the efficacy of these processes and the cost-effectiveness ratio, portlandite was selected as the best alkaline reagent for its possible application in future treatment systems. With the consumption of 13.1 g/L, it is possible to raise the pH to 9.70. This increase in pH was concomitant with the removal of 100% of phosphates, zinc and iron, 99% of fluorides and aluminium and of the order of 90% of other trace elements (arsenic, chromium, copper and uranium). The results achieved show a high degree of similarity with those that have been obtained in previous laboratory studies, which largely allows the validation of the model used. The geochemical model allows also to calculate, without the need for real experiments, how much reagent to use to avoid reaching extremely alkaline pH values that would lead to a further increase in the solubility of pollutants, which would imply an unnecessary expense and an inadequate treatment. In summary, this research should be highlighted as a good starting point for possible designs for future actions on leachates from the phosphogypsum stack of Huelva.

ÍNDICE

RESUMEN.....	vi
ABSTRACT	vii
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Caracterización y origen del fosfoyeso.....	1
1.2. Fosfoyesos en Huelva, implicaciones ambientales	3
1.3. Objetivos.....	8
2. METODOLOGÍA.....	9
2.1. Experimentos de interacción salidas de borde – reactivo alcalino.....	9
2.1.1. Lixiviados ácidos de la zona 4 de la balsa de fosfoyesos de Huelva	9
2.1.2. Reactivos alcalinos	11
2.2. Descripción del código PHREEQC.....	11
2.2.1. Solution.....	16
2.2.2. Reaction.....	18
2.2.3. Equilibrium Phases	19
2.2.4. Selected Output	19
2.3. Tratamiento de los datos	22
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	24
3.1. Caracterización química de los lixiviados de partida	24
3.2. Evolución química de los lixiviados durante el tratamiento con tres reactivos alcalinos diferentes	25
3.2.1. Tratamiento con portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)	25
3.2.2. Tratamiento con magnesia (MgO)	32
3.2.3. Tratamiento con calcita (CaCO_3)	38
3.2.4. Otros contaminantes.....	42

3.3. Implicaciones económicas.....	44
4. CONCLUSIONES.....	47
5. BIBLIOGRAFÍA.....	49
6. ANEXOS	53

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de flujo simplificado que ilustra el proceso de producción del ácido fosfórico y del fosfoyeso como subproducto. Tomado de Villa-Alfageme et al. (2009).	2
Figura 2. Ubicación geográfica del polígono industrial y las balsas de fosfoyeso de Huelva.	4
Figura 3. Esquema que detalla las diferentes zonas en la balsa de fosfoyesos de Huelva. Tomado de Macías et al. (2017).....	6
Figura 4. Ubicación del punto de toma de la muestra en la zona 4 de la balsa de fosfoyesos de Huelva.	10
Figura 5. Distribución de las publicaciones relacionadas con PHREEQC por ramas de las ciencias. Tomado de Scopus.	13
Figura 6. Evolución por años de publicaciones que involucran el uso de PHREEQC.	13
Figura 7. Evolución por años de publicaciones que involucran el uso de PHREEQC para el tratamiento de aguas.	14
Figura 8. Distribución de publicaciones por países o territorios.....	14
Figura 9. Entorno de trabajo de PHREEQC.	15
Figura 10. Descripción de la solución de entrada a través del apartado “General” . .	17
Figura 11. Descripción química de los elementos presente en el lixiviado inicial.	17
Figura 12. Ejemplo del cuadro de diálogo del comando REACTION utilizando la calcita como reactivo de la simulación.....	18
Figura 13. Ejemplo del cuadro de diálogo del comando EQUILIBRIUM PHASES para la simulación utilizando la calcita como reactivo.....	19
Figura 14. Ejemplo del apartado “General” en el cuadro de diálogo del comando SELECT OUTPUT.....	20
Figura 15. Ejemplo de la ventana con el identificador “Totals” en el cuadro de diálogo del comando SELECT OUTPUT.	21
Figura 16. Ejemplo de la ventana con los identificadores “Equilibrium phases” (a) y “Saturation indices” (b) en el cuadro de diálogo del comando SELECT OUTPUT. ..	21

Figura 17. Cuadro de diálogo asociado al comando “RUN”	22
Figura 18. Evolución del pH del lixiviado de fosfoyeso durante la adición controlada de 18.5 g/L de portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)	26
Figura 19. Comportamiento de la concentración de fosfato, fluoruro y sulfato (a), zinc, hierro y aluminio (b) y, calcio y magnesio (c), disueltos en el lixiviado de fosfoyesos, durante la adición controlada de portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)	27
Figura 20. Evolución del estado de saturación de los minerales que podrían estar controlando la solubilidad de los principales contaminantes durante la adición de portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)	29
Figura 21. Evolución del pH del lixiviado de fosfoyeso durante la adición controlada de 10.1 g/L de magnesita (MgO)	33
Figura 22. Comportamiento de la concentración de fosfato, fluoruro y sulfato (a), zinc, hierro y aluminio (b) y, calcio y magnesio (c), disueltos en el lixiviado de fosfoyesos, durante la adición controlada de magnesita (MgO)	34
Figura 23. Evolución del estado de saturación de los minerales que podrían estar controlando la solubilidad de los principales contaminantes durante la adición de magnesita (MgO)	36
Figura 24. Evolución del pH del lixiviado de fosfoyeso durante la adición controlada de 25.0 g/L de calcita (CaCO_3)	39
Figura 25. Comportamiento de la concentración de fosfato, fluoruro y sulfato (a), zinc, hierro y aluminio (b) y, calcio y magnesio (c), disueltos en el lixiviado de fosfoyesos, durante la adición controlada de calcita (CaCO_3)	40
Figura 26. Evolución del estado de saturación de los minerales que podrían estar controlando la solubilidad de los principales contaminantes durante la adición de calcita (CaCO_3)	41
Figura 27. Representación del índice de saturación del apatito frente al pH (a) y frente al porcentaje de retención de metales (promedio de As, Cr, Cu y U) (b) en los experimentos de Millán-Becerro et al. (2020)	44

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Resultados de la búsqueda con Scopus según criterios utilizados.....	12
Tabla 2. Parámetros físicos y caracterización química de la muestra de lixiviados de la zona 4 de la balsa de fosfoyesos de Huelva.....	24
Tabla 3. Ecuaciones de cada una de las reacciones de precipitación identificadas en los tres tratamientos alcalinos.	28
Tabla 4. Concentraciones de los diferentes aniones y cationes durante el experimento con portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) para las condiciones óptimas definidas.	32
Tabla 5. Concentraciones de los diferentes aniones y cationes durante el experimento con magnesia (MgO) para las condiciones óptimas definidas.	38
Tabla 6. Concentraciones de los diferentes aniones y cationes durante el experimento con calcita (CaCO_3) para las condiciones óptimas definidas.	42
Tabla 7. Eficiencia y precios de los reactivos alcalinos utilizados según (INAP, 2019).	45

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1. Ejemplo de los datos obtenidos de PHREEQC en el archivo de salida durante la simulación con 10.0 g de MgO , reacción en cien pasos (continúa).	53
---	----

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Caracterización y origen del fosfoyeso

El fosfoyeso es el residuo generado durante la producción de ácido fosfórico a partir de roca fosfórica. El método más común para la fabricación del ácido fosfórico es a través del denominado proceso de digestión húmeda, es decir, de hidrometalurgia. El ácido fosfórico producido es utilizado para la producción de fertilizantes fosfatados agrícolas, de ahí que este tipo de industrias sean las encargadas casi en su totalidad de la producción de fosfoyesos a nivel mundial. Por cada tonelada de ácido fosfórico se generan 5 toneladas de fosfoyeso, cuya producción anual se estima en alrededor de 280 millones de toneladas al año (Tayibi et al., 2009).

La producción de ácido fosfórico comprende una serie de procesos (Figura 1) que desencadenan en la producción del fosfoyeso residual. Durante el proceso de digestión húmeda, la roca fosfórica, compuesta principalmente por fluorapatito ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F})$), se hace reaccionar con ácido sulfúrico (H_2SO_4) para producir ácido fosfórico y yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), el cual se conoce comúnmente como fosfoyeso. Durante esta reacción se obtiene también ácido fluorhídrico como subproducto (Lottermoser, 2010). De forma general, el proceso se describe a través de la siguiente ecuación (1):



La actividad industrial relacionada con la producción de ácido fosfórico comienza con la extracción minera del mineral fosfatado. Así, el primer residuo que se genera está relacionado con el material estéril que se acopia en la zona de explotación a modo de escombrera. Posteriormente, las rocas fosfatadas generalmente se tratan mediante un proceso físico llamado beneficio; un proceso previo al tratamiento con ácido sulfúrico que permite concentrar los minerales fosfatos de la mena (Becker y Duthoit, 1989). Durante el proceso de beneficio, el mineral extraído de la mina es sometido a procesos de selección atendiendo al tamaño y calidad. Este proceso genera unos relaves de fosfatos que se originan debido al lavado, tamizado de la roca triturada y concentrado de la mena por flotación. Posteriormente, el concentrado de mineral se procesa mediante el procesamiento hidrometalúrgico (descrito en la Ecuación 1) donde se ataca químicamente con ácido sulfúrico y con algunos reactivos químicos que son utilizados con el objetivo de separar de forma eficaz los elementos químicos del concentrado (Figura 1).

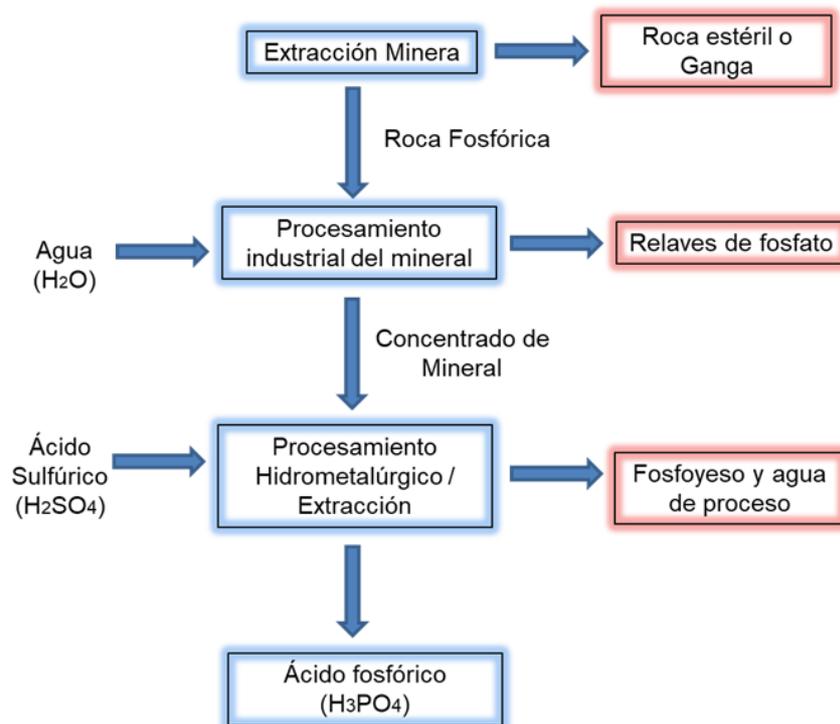


Figura 1. Diagrama de flujo simplificado que ilustra el proceso de producción del ácido fosfórico y del fosfoyeso como subproducto. Tomado de Villa-Alfageme et al. (2009).

El fosfoyeso obtenido durante la producción de ácido fosfórico está compuesto principalmente por yeso (95%) empapado en los reactivos químicos utilizados (ácido sulfúrico) y los productos desprendidos (ácidos fosfórico y fluorhídrico) durante el proceso industrial, lo que conduce a la presencia de una solución intersticial que le confiere al residuo un elevado potencial para generar acidez (Lottermoser, 2010). La acidez de las soluciones intersticiales se debe principalmente al ácido fosfórico disuelto (Guerrero et al., 2019). Dicho ácido fosfórico residual corresponde a la fracción de ácido fosfórico obtenido como producto que no pudo ser separado totalmente durante el proceso industrial para su posterior comercialización.

Por otro lado, la roca fosfórica también contiene metales y radionúclidos como impurezas, los cuales son liberados en el proceso industrial y concentrados en los productos de la reacción (Rutherford et al., 1994). La mayoría de los elementos tóxicos (e.g. As, Cd, Cr, Cu, Zn, U, Th), cuya presencia depende de la mena extraída donde están contenidos, se transfieren de la roca fosfórica al ácido fosfórico y a los subproductos. Cabe destacar que la composición final del fosfoyeso es variable y depende en gran medida de la composición de la roca que le dio origen y del proceso industrial. Según datos de Pérez-López et al. (2010), entre el 2 y 12% de la mayoría de las impurezas se transfieren de la roca fosfatada al fosfoyeso.

1.2. Fosfoyesos en Huelva, implicaciones ambientales

La ciudad de Huelva adquirió un importante crecimiento económico y demográfico durante los años 60 debido a su industrialización y con ello la instalación de un polígono que comprendía un enorme complejo de industrias químicas y petroquímicas conocido como polígono Industrial de Huelva. Para el funcionamiento de determinadas industrias fabricantes de fertilizantes, se requería la construcción de depósitos de decantación para el vertido de fosfoyeso, considerado, subproducto industrial de la planta de ácido fosfórico. Con tal fin, fueron otorgadas concesiones administrativas sobre el dominio público marítimo-terrestre onubense y con ello se cubría esta necesidad. El 20 de marzo de 1967 y el 14 de mayo de 1968 se permitieron mediante Órdenes Ministeriales que estos residuos se depositaran directamente en las marismas saladas del río Tinto (Ruiz Fuentes, 2008).

Las balsas de fosfoyesos de Huelva (Figura 2) se encuentran situadas en la Marisma del Rincón, a menos de 500 metros al este de la ciudad de Huelva y del Polígono Industrial Punta del Sebo, lindando con el río Tinto, a escasos metros de su desembocadura. La desembocadura del río Tinto converge junto con la del río Odiel en un sistema estuarino comúnmente denominado Estuario de Huelva. Esta balsa presenta una extensión total aproximada de 1200 hectáreas y 5 m de altura media y contiene aproximadamente 100 millones de toneladas de fosfoyeso repartidas en cuatro zonas, causando un daño ambiental considerable al entorno. Sin embargo, en el año 1983 la UNESCO declaró las marismas asociadas al río Odiel, con similares características, como Reserva de la Biosfera y posteriormente fueron declaradas como humedal de alto valor ecológico dentro del convenio RAMSAR-NATURA en 1989 (Cárdenas-Escudero et al., 2011).

Desde el inicio de los vertidos en el año 1968 y hasta 2010, año en el que oficialmente terminó la deposición de este residuo sobre las marismas, 2.5 millones de toneladas del mismo eran producidas cada año. Desde 1968 a 1997, el fosfoyeso residual era bombeado usando agua de mar en un circuito abierto y depositado en la zona de decantación directamente sin ningún tipo de aislante sobre las marismas. Durante ese período de tiempo, aproximadamente el 20% del fosfoyeso era vertido directamente sin ser sometido a ningún tipo de tratamiento a las márgenes del río Odiel, acción que degradó de manera significativa la calidad del agua y los sedimentos de este sistema estuarino, además del paisaje visual ocupado por las marismas. Investigaciones recientes han descrito el elevado contenido de metales y radionúclidos de la serie U-Th presentes en la composición del fosfoyeso y el impacto de estos residuos en la calidad de los sedimentos y las aguas de los receptores ambientales circundantes (Bolívar et al., 2002; Villa-Alfageme et al., 2009).

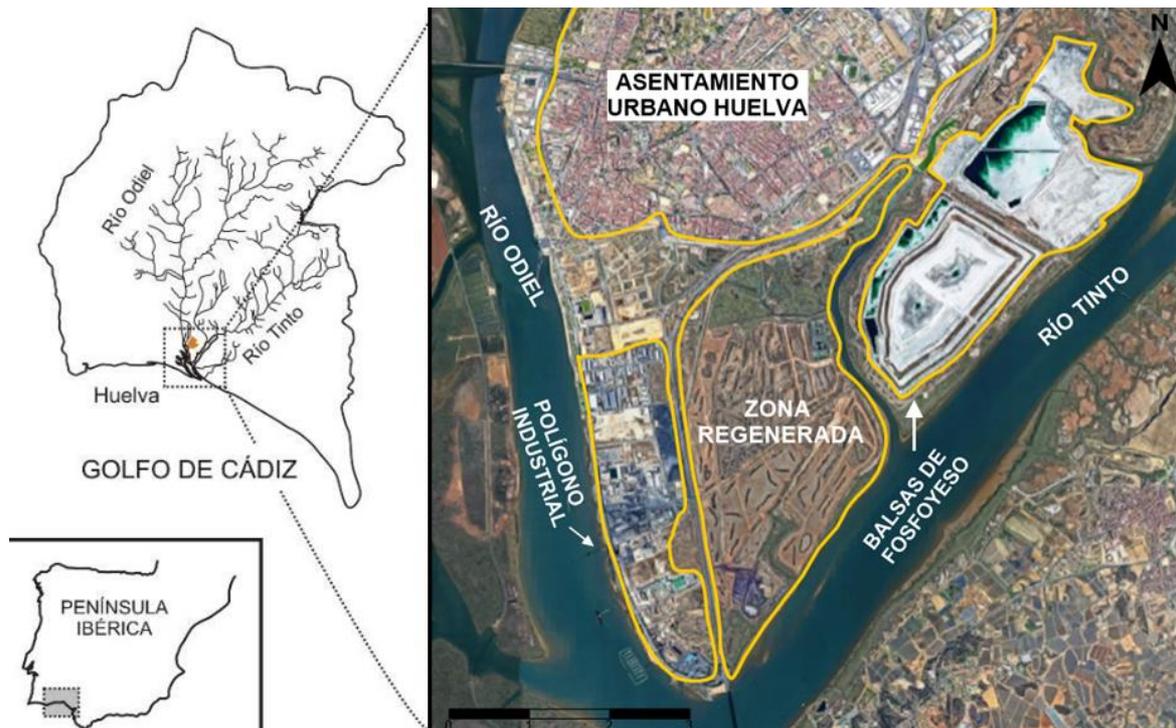


Figura 2. Ubicación geográfica del polígono industrial y las balsas de fosfoyeso de Huelva.

El vertido directo de desechos en la ría cesó en el año 1997 cuando entró en vigor el proyecto de reordenamiento de vertidos que obligó a la empresa a cambiar la gestión de residuos siguiendo lo acordado en la convención OSPAR (OSPAR, 2002; 2007). Este proyecto incluyó dos mejoras muy importantes para disminuir los impactos sobre el estuario, la primera se refería al vertido del fosfoyeso en una única parcela previamente utilizada y mediante un apilado en forma piramidal; y la segunda mejora contemplaba un cambio del sistema de transporte y decantación del fosfoyeso pasando de ser un sistema abierto que usaba agua salada a un sistema cerrado con agua dulce. Este nuevo sistema de circulación del agua industrial, conocida como agua de proceso, incluyó la construcción de embalses que servirían de depósito para estas aguas en la parte central de la balsa y una serie de canales perimetrales que serían los encargados de recuperar los lixiviados provenientes de las pilas y hacerlos circular nuevamente al circuito cerrado (Pérez-López et al., 2016).

La situación de la balsa de fosfoyesos de Huelva y la cronología de estos depósitos han estado marcadas por cambios en las diferentes legislaciones ambientales y por un limbo administrativo que hace que aun, en la actualidad, varias zonas estén expuestas a la meteorización y sin restauración alguna. El 27 de noviembre de 2003, el Ministerio de Medio Ambiente emite una Orden por la que se declaraba la caducidad de la concesión que amparaba el vertido de fosfoyesos. Dicha orden dio origen a distintos recursos contencioso-administrativos que finalizaron con la Sentencia de la Audiencia Nacional de 27 de junio de 2007, que ordenaba la

prohibición de apertura de nuevas balsas de vertidos, el cese definitivo de los vertidos a 31 de diciembre de 2010, el inicio inmediato por la empresa responsable de la regeneración ambiental de los terrenos, y por último, la constitución de un aval que garantice la ejecución de las citadas obras de regeneración ambiental, obligación que se deriva del artículo 72.2 de la Ley de Costas (BOE, 2020).

De forma general, la balsa de fosfoyesos de Huelva cuenta con dos zonas restauradas mediante cubiertas secas (zonas 1 y 4) y dos zonas pendientes de acciones de restauración y expuestas a meteorización (zonas 2 y 3). A diferencia del resto de los casos de contaminación por fosfoyesos, la balsa de Huelva presenta dos circunstancias que la caracterizan, la primera se refiere a la forma en que fue depositado el fosfoyeso sobre la marisma sin ningún tipo de aislante y la segunda su ubicación tan cercana al sistema estuarino (Macías et al., 2017). La disposición de la balsa directamente sobre el suelo de la marisma conduce a la existencia de un ambiente reductor que causa la precipitación de sulfuros metálicos insolubles por acción de bacterias reductoras de sulfatos que biocatalizan las reacciones. Durante este proceso ocurre la inmovilización de algunos elementos trazas, la atenuación parcial de la contaminación y con ello el impacto de la balsa sobre el estuario (Pérez-López et al., 2011). A pesar de la ocurrencia de forma natural de este proceso de atenuación, la marisma no tiene la capacidad suficiente para amortiguar toda la contaminación. Así, el exceso de agua existente se acumula al alcanzar el suelo de marisma, el cual actúa como una barrera impermeable que retiene el agua intersticial en profundidad causando que se mueva lateralmente. Cuando el agua alcanza los bordes de la balsa, brota formando pequeños cursos superficiales definidos como salidas de borde. Estas salidas representan además de un riesgo ambiental al alcanzar el estuario por la carga de contaminantes que transporta y por el nivel de acidez que supone, un reto también para los planes de restauración futuros. A continuación se describe en detalle las cuatro zonas de la balsa de fosfoyeso (Figura 3):

- **Zona 1 (Marismas del Pinar):** Constituyen un sector de aproximadamente 400 ha de marismas fuertemente afectado por el vertido de fosfoyesos. La recuperación de esta zona estuvo comprendida dentro de las acciones del Plan Corrector de Vertidos de 1986 y fue ejecutada entre los años 1990 y 1993 por la Agencia de Medio Ambiente. Dicha restauración consistió en la adición de una capa de suelo natural de 25 cm y una cubierta vegetal dispuesta encima del fosfoyeso. Actualmente en esta zona no se observa el fosfoyeso, ni embalsamiento de agua de proceso, tampoco son visibles salidas de borde debido al débil espesor de fosfoyeso en esta zona (2-3 m) y la ausencia probable de subsidencia o zona saturada que permita el almacenamiento de aguas contaminadas. A pesar de eso, en un entrante

mareal, el contacto que se produce entre el fosfoyeso desnudo y el agua de mar produce acidez y contaminación (Pérez-López et al., 2016).

- **Zona 2 (Marismas del Rincón):** Comprende un sector de 270 ha que incluye la gran pila piramidal de aproximadamente 30 m construida a partir de 1997 como respuesta al cambio de legislación. En esta zona también hay un embalse con agua de proceso y canales perimetrales construidos con el objetivo de recoger el agua procedente de escorrentías y filtraciones a través de los diques de la balsa y el embalse. Esta zona ha sido la que mayor actividad ha tenido hasta el cese de los vertidos en el año 2010. Sin embargo, aún no se le ha realizado ningún trabajo de restauración; de hecho, los fosfoyesos de este sector están expuestos y sometidos a los procesos de meteorización siendo la zona en la que se genera más salidas de borde (Pérez-López et al., 2016).

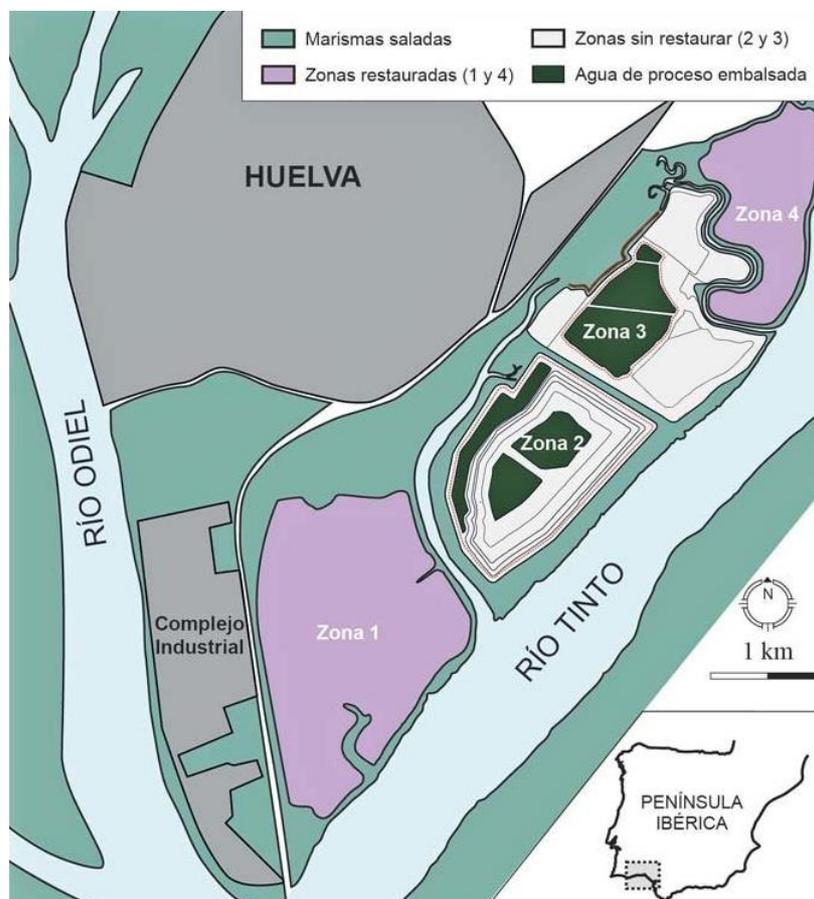


Figura 3. Esquema que detalla las diferentes zonas en la balsa de fosfoyesos de Huelva. Tomado de Macías et al. (2017).

- **Zona 3 (Balsa de Seguridad):** En esta zona no se depositan fosfoyesos desde 1997. Es un sector que tiene una extensión aproximada de 180 ha con un altura de 8-12 m. Esta zona está sometida al igual que la zona 2 a procesos de meteorización sin aplicación de ninguna medida correctora ni

mitigante del daño ambiental que supone. Al igual que sucede en la zona 2, numerosas salidas de borde pueden ser observadas (Pérez López et al., 2015; 2016).

- **Zona 4 (Marismas de Mendaña):** En esta zona igualmente el depósito de fosfoyesos es anterior a 1997. Constituye un sector recientemente restaurado de 300 ha con un altura media estimada de unos 8 m. El método de recuperación aplicado a esta zona es similar al que se utilizó en la zona 1 pero con ciertas diferencias, debido a que en esta zona se utilizó un sistema de revegetación multicapa con el objetivo de crear un sistema de sellado y aislante a los fosfoyesos como protección de la meteorización. Las diferentes capas que componen esta cubierta en orden ascendente, son: 1 m de fangos, lodos de excavación y escombros de la construcción, 2 m de residuo industrial a priori inerte y residuos de demolición y por último 30-50 cm de cubierta vegetal compuesta por material de excavaciones. En esta área no son visibles los fosfoyesos ni existen restos de canales de conducción de los residuos ni embalsamiento de agua de proceso. Sin embargo, la restauración no es eficiente ya que esta zona genera tantas salidas de borde como aquellas zonas sin restaurar (Pérez-López et al., 2016). Por tanto, los planes futuros de restauración deben considerar la mejora de las medidas preliminares llevadas a cabo en esta zona.

Los resultados obtenidos por Pérez López et al. (2016; 2018) han alertado sobre la fuerte influencia que tiene el agua del estuario en la generación de estas salidas de borde. Estos lixiviados ácidos tienen firmas geoquímicas que son típicas en el agua de mar debido a una posible conexión entre la pila y el estuario por intrusión mareal a través de canales mareales secundarios (Pérez López et al., 2016). Una de las características que más destaca de estas salidas de borde además de su extrema acidez (pH promedio de 2.03) es la elevada carga de contaminantes (valores promedios): 6100 mg/L de P, 1970 mg/L de S, 600 mg/L de F, 200 mg/L de NH_4^+ , 100 mg/L de Fe, 10–30 mg/L de Zn, As y U, y 1-10 mg/L de Cr, Cu y Cd (Pérez-López et al., 2016).

El 22 de octubre de 2020, Fertiberia presentó el proyecto de regeneración de los apilamientos de fosfoyesos en Huelva que a su vez fue sometido a una evaluación de impacto ambiental con anterioridad, la cual quedó recogida en la Resolución de 23 de septiembre de 2020, de la Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental y publicada en el Boletín Oficial del Estado (BOE, 2020). El proyecto recibe el nombre de “Restore 20/30” y es un proyecto de ingeniería para la restauración ambiental de las zonas de Huelva ocupadas por los apilamientos de fosfoyeso que, según asegura la empresa, se ha perfeccionado en todo este tiempo “aplicando las mejores prácticas” (Huelva Ya, 2020). La empresa contratada para

ejecutar el proyecto es Ardaman & Associates, y para el mismo se ha estimado un presupuesto de más de 65 millones de euros. En principio el proyecto planea ser ejecutado en dos etapas, la de ejecución planificada para 10 años y la de post clausura que abarca un plan de seguimiento hasta 30 años después (Fertiberia SA, 2020).

1.3. Objetivos

A pesar de las acciones que se han propuesto para la recuperación, la fuente de contaminación que suponen las balsas de fosfoyesos para el Estuario de Huelva a través de sus salidas de borde permanece sin tratamiento. Como se comentó anteriormente, dichas salidas de borde han sido detectadas también en las zonas ya restauradas probando la ineficacia de las medidas de restauración previamente realizadas, por lo que el encapsulado de los residuos por sí solo no supone una solución viable. Actualmente, uno de los enfoques más utilizados en los últimos años para el tratamiento de lixiviados ácidos y con alta carga contaminante es la adición de una sustancia alcalina. Así, la técnica de tratamiento basado en la tecnología Sustrato Alcalino Disperso (DAS) parece una alternativa económica y respetuosa con el medio ambiente (Ayora et al., 2013). Por tal motivo, el objetivo de la presente investigación se centra en optimizar un sistema de tratamiento alcalino para los lixiviados ácidos procedentes de la balsa de fosfoyesos a fin de disminuir la carga de contaminantes que se descarga al Estuario de Huelva. Para tal fin, se han marcado los siguientes objetivos específicos:

- Simular computacionalmente experimentos de interacción de lixiviados ácidos - reactivos alcalinos usando un código de modelización geoquímica.
- Predecir el comportamiento del pH y de los contaminantes en los lixiviados de fosfoyesos cuando éstos sean sometidos a posibles sistemas de tratamientos usando diferentes reactivos alcalinos.
- Comparar la efectividad de los diferentes reactivos alcalinos durante el tratamiento de lixiviados ácidos de borde y realizar una estimación de los costes de tratamiento.

Para las simulaciones, se utilizarán pautas ya empleadas de forma exitosa en el tratamiento de lixiviados ácidos de origen minero (drenajes ácidos de mina, AMD). La hipótesis de partida es que, al igual que sucede con el AMD, la adición de un reactivo alcalino a los lixiviados procedentes de la balsa de fosfoyesos podría suponer un aumento de pH, lo que provocaría la precipitación de dichos contaminantes, evitando su llegada al estuario. Los experimentos de simulación computacional representarían un primer paso para la optimización de un sistema de tratamiento real que garantice la retirada total de los contaminantes.

2. METODOLOGÍA

2.1. Experimentos de interacción salidas de borde – reactivo alcalino

Se realizarán experimentos de modelización geoquímica con el código PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 2005) que consistirán en simular el comportamiento del pH y los contaminantes en solución cuando a 1 L de agua de salida de borde se le añade gradualmente tres reactivos alcalinos (i.e. calcita, magnesita y portlandita). (Ayora et al., 2013; INAP, 2019). Esta simulación permitirá también determinar la distribución en equilibrio de las especies acuosas disueltas y el estado de saturación de las especies minerales, que podrían estar controlando las concentraciones de especies disueltas en solución.

2.1.1. Lixiviados ácidos de la zona 4 de la balsa de fosfoyesos de Huelva

Para la realización de la modelización, se tomó como solución de partida una muestra procedente de una de las salidas de borde de la zona 4 de la balsa de fosfoyesos de Huelva (Figura 4). A pesar de que un mayor número de salidas de borde se encuentran localizadas en las zonas 2 y 3, se ha seleccionado un lixiviado de la zona 4 por presentar ésta una situación excepcional, ya que podría ser considerada como un orphan site (sitio huérfano), debido a que ha sido devuelta por la industria a la autoridad competente y no queda ningún responsable que se haga cargo de pagar una remediación exitosa de la contaminación que aún produce. En esta zona, se han llevado a cabo acciones de restauración que se consideran definitivas. Sin embargo, esas medidas son ineficaces porque dicha zona, continúa lixivando numerosas salidas de borde contaminantes a lo largo de todo su perímetro (Pérez-López et al., 2016).

Otro aspecto a tener en cuenta para la selección de esta zona es que a partir de la propuesta de restauración de las zonas 2 y 3 (Fertiberia SA, 2020), el procedimiento que se llevará a cabo es similar al realizado en las zonas restauradas 1 y 4 con anterioridad. Dicho procedimiento se basa en el encapsulado de los residuos con una cubierta superior, el cual, como ya se ha comentado, no resolvería la problemática referida a las salidas de borde. Es importante recordar que las salidas de borde se generan por acceso de agua mareal a través de canales secundarios existentes en el basamento de marisma. Así, la restauración de las zonas 2 y 3 no supondrá el cese de los lixiviados, los cuales probablemente tendrán características y concentraciones de contaminantes muy semejantes a las salidas de borde que brotan actualmente de la zona 4. La optimización de acciones de restauración servirá también para el tratamiento futuro de los lixiviados de estas zonas.



Figura 4. Ubicación del punto de toma de la muestra en la zona 4 de la balsa de fosfoyesos de Huelva.

La caracterización físico-química de la salida de borde de la zona 4 brindará el conjunto de parámetros necesarios para la posterior modelización geoquímica con PHREEQC. Los parámetros físico-químicos fueron medidos in situ. El pH, la conductividad eléctrica (CE), el potencial redox (ORP) y la temperatura se midieron con un equipo portátil multiparamétrico CRISON MM 40+. Se realizó una calibración de tres puntos para CE y pH (147 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 12,88 mS/cm y 4,01, 7,00 y 9,21, respectivamente), mientras que el ORP se controló utilizando dos puntos (220 y 470 mV) para verificar el potencial redox. Los valores de potencial redox obtenidos fueron corregidos para obtener los valores de Eh referidos al electrodo estándar de hidrógeno (Nordstrom y Wilde, 1998).

El potencial redox (Eh en milivoltios o mV) es crucial en un estudio de especiación y determina la distribución de las especies acuosas en función del estado de oxidación. Este parámetro se analiza a partir de un electrodo de platino, sin embargo, se expresa siempre con respecto al electrodo estándar de hidrógeno. Por ello, las mediciones realizadas hay que corregirlas según la siguiente ecuación:

$$Eh = Eh_{ELECT.PLATINO} + 223.8 - 1.02 * T(^{\circ}\text{C}) \quad (2)$$

El modelo de especiación acuosa PHREEQC trabaja con el valor de pE, parámetro que se usa para describir la actividad relativa de los electrones de una solución, y es análogo al pH para el caso de la actividad de protones. El cálculo del pE viene dado por la siguiente expresión:

$$pE = 16.9 * Eh \text{ (Voltios)} \quad (3)$$

Esta expresión se cumple siempre que se considere que el par redox dominante es el $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (Freeze y Cherry, 1979). Los valores positivos tanto de Eh como de pE

indican condiciones oxidantes del lixiviado, mientras que los negativos representan condiciones reductoras.

La salida de borde muestreada se filtró a 0,45 μm con filtros de teflón y la muestra se dividió en dos alícuotas; una no acidificada para el análisis de aniones y la otra acidificada a pH inferior a 1 con HNO_3 ultra puro (2%) para el análisis de cationes. Las concentraciones de aniones se analizaron mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) utilizando un cromatógrafo de iones básicos (IC) Metrohm 883 plus equipado con columnas Metrosep. Los cationes se analizaron mediante espectroscopia de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES, Jobin Yvon Ultima 2) para elementos mayores y espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS; Agilent 7700) para elementos trazas. Los límites de detección fueron: 0,2 mg/L para S; 0,1 mg/L de Na; 0,05 mg/L para Fe, K y Mg; 0,02 mg/L para Al, Ca, Mn y P; y 0,1 $\mu\text{g/L}$ para los elementos trazas.

2.1.2. Reactivos alcalinos

Los experimentos de simulación geoquímica se realizaron con tres tipos de reactivos alcalinos en diferentes cantidades: calcita pura (CaCO_3 ; 0.20 mol o 25 g por 1L de agua tratada), magnesia (0.213 mol/L o 10 g/L) y portlandita pura (Ca(OH)_2 ; 0.4 mol/L o 18.5 g/L). Las cantidades de reactivos fueron seleccionadas para lograr unas condiciones óptimas de tratamiento. En el caso de la magnesia, este reactivo corresponde a una mezcla de varias fases minerales, predominantemente periclasa (MgO ; 77%) y en menor medida dolomita ($\text{CaMg(CO}_3)_2$; 17%), calcita (CaCO_3 ; 3%) y cal (CaO ; 3%). Todas las reacciones fueron químicamente discretizadas en 100 pasos para poder seguir la evolución del tratamiento.

Para la selección de estos tres reactivos, se tomó como base las investigaciones y estudios prácticos realizados con anterioridad a escala de laboratorio por Millán-Becerro et al. (2019), cuyos resultados obtenidos sirven como referente para establecer comparaciones con este método de modelización geoquímica. Estos aditivos se han utilizado también en el tratamiento de aguas contaminadas con Drenaje Ácido de Mina (AMD) (INAP, 2019).

2.2. Descripción del código PHREEQC

La modelización geoquímica de las muestras de borde se realizará usando el modelo termodinámico PHREEQC. El código informático PHREEQC v3.6.2 constituye una herramienta potencial para la evaluación del riesgo por contaminación de los metales móviles en solución liberados a partir de la lixiviación de un suelo o residuo sólido. Es un programa de ordenador que simula reacciones químicas y transporte a partir de soluciones acuosas naturales o contaminadas (Parkhurst y Appelo, 2005). El código ha sido escrito en el lenguaje de programación C++ y está diseñado para realizar una amplia variedad de cálculos geoquímicos en

soluciones acuosas a baja temperatura. El fundamento geoquímico del programa se basa en el modelo acuoso de pares o asociación de iones y tiene la capacidad de realizar:

1. Cálculos de especiación química y estado de saturación de fases sólidas a partir de soluciones acuosas.
2. Simulaciones de reacciones batch en equilibrio y cálculos de transporte reactivo unidimensional (1D) que impliquen reacciones reversibles (acuosas, con minerales, con gases, soluciones sólidas, complejos superficiales y equilibrios de intercambio iónico) e irreversibles (transferencia de reactivos especificando su masa, reacciones cinéticamente controladas, mezcla de soluciones y cambios de temperatura).
3. Modelización inversa para la búsqueda de conjuntos de minerales y transferencia de masa de gases que reflejen las diferencias en composición entre aguas, dentro de determinados límites composicionales de incertidumbre.

El programa informático es propiedad del Servicio Geológico de los Estados Unidos (USGS) y está disponible en la página web de dicha institución como herramienta de acceso libre así como el manual de uso y otros documentos de apoyo (<https://www.usgs.gov/software/phreeqc-version-3>), el mismo ha evolucionado a los largo de los años e incorporando nuevas funcionalidades hasta llegar a su tercera versión.

El código PHREEQC ha sido ampliamente usado para el tratamiento de aguas contaminadas y existen diversas publicaciones que avalan con garantía su eficacia en este tipo de problemáticas ambientales. Para ello, se realizó una búsqueda en la base de datos Scopus (<https://www.scopus.com/home.uri>) que demuestra su validez, se utilizaron tres criterios de búsqueda diferentes, el primero filtra la utilización del modelo de forma general, el segundo criterio involucra el uso del modelo para el tratamiento de aguas y el tercer criterio se basa específicamente en su utilización en tratamientos alcalinos (Tabla 1).

Tabla 1. Resultados de la búsqueda con Scopus según criterios utilizados.

ID	CRITERIO	CONSULTA	PUBLICACIONES
1	PHREEQC	TITLE-ABS-KEY (phreeqc)	1580
2	PHREEQC water treatment	TITLE-ABS-KEY (phreeqc AND water AND treatment)	190
3	PHREEQC alkaline treatment	TITLE-ABS-KEY (phreeqc AND alkaline AND treatment)	24

A través de la búsqueda no solo se pudo constatar que existe un amplio número de documentos y/o publicaciones científicas que han usado, citado o involucrado el código informático para la obtención de resultados sino que también se pudo relacionar el número de estas publicaciones con las diferentes ramas de las ciencias. Así, la mayoría de los trabajos (59.6%) se encuentran vinculados a publicaciones de Ciencias Ambientales y Ciencias de la Tierra y Planetarias (Figura 5).

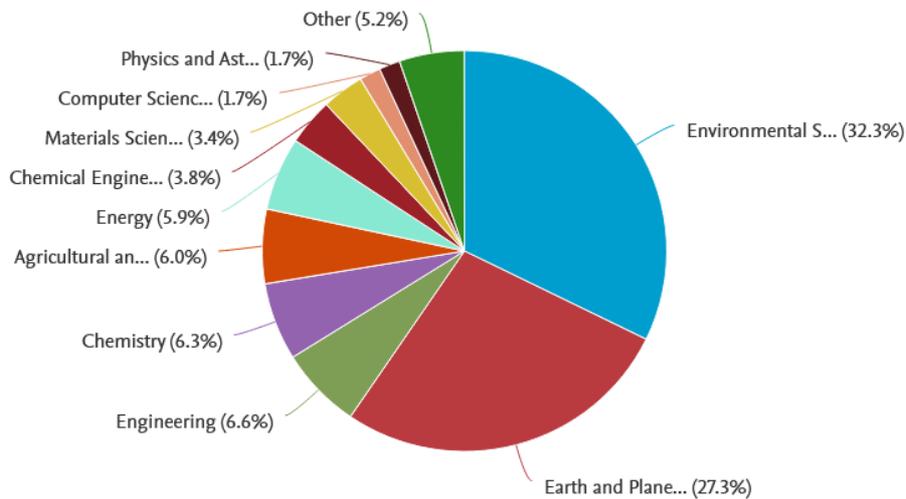


Figura 5. Distribución de las publicaciones relacionadas con PHREEQC por ramas de las ciencias. Tomado de Scopus.

De igual forma, se pudo comprobar que a lo largo de los años la evolución en la utilización de este simulador es positiva, aumentando el número de publicaciones que lo han relacionado tanto de forma general como en el tratamiento de aguas (Figuras 6 y 7).

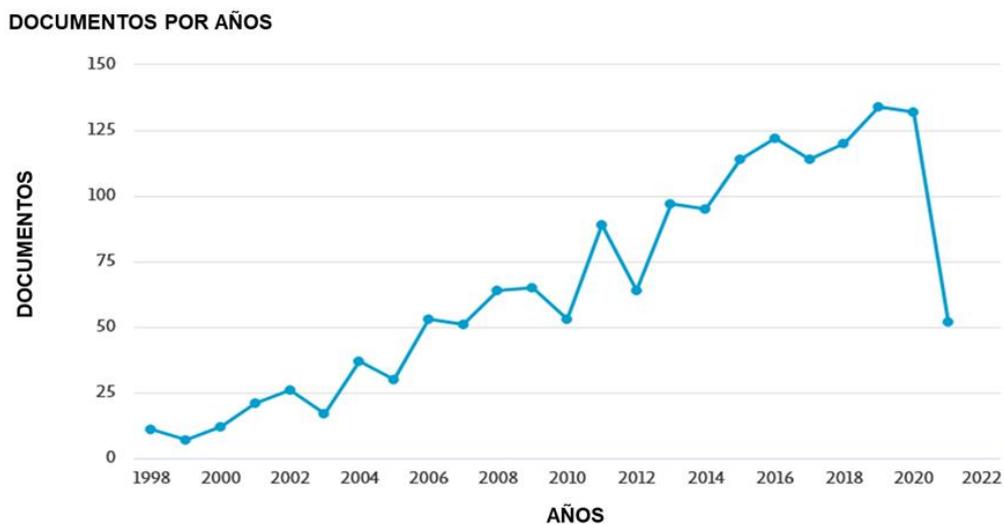


Figura 6. Evolución por años de publicaciones que involucran el uso de PHREEQC.

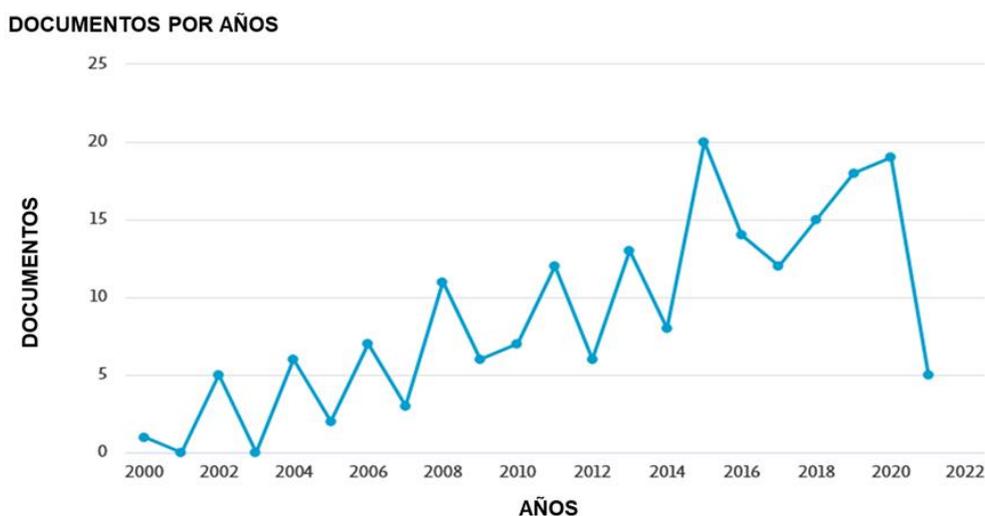


Figura 7. Evolución por años de publicaciones que involucran el uso de PHREEQC para el tratamiento de aguas.

Los datos consultados demuestran además que el modelo geoquímico en cuestión se encuentra perfectamente validado a nivel mundial y su uso se extiende a muchos países, siendo Estados Unidos, China y Alemania los países con mayor número de documentos publicados que utilizan el software (Figura 8).

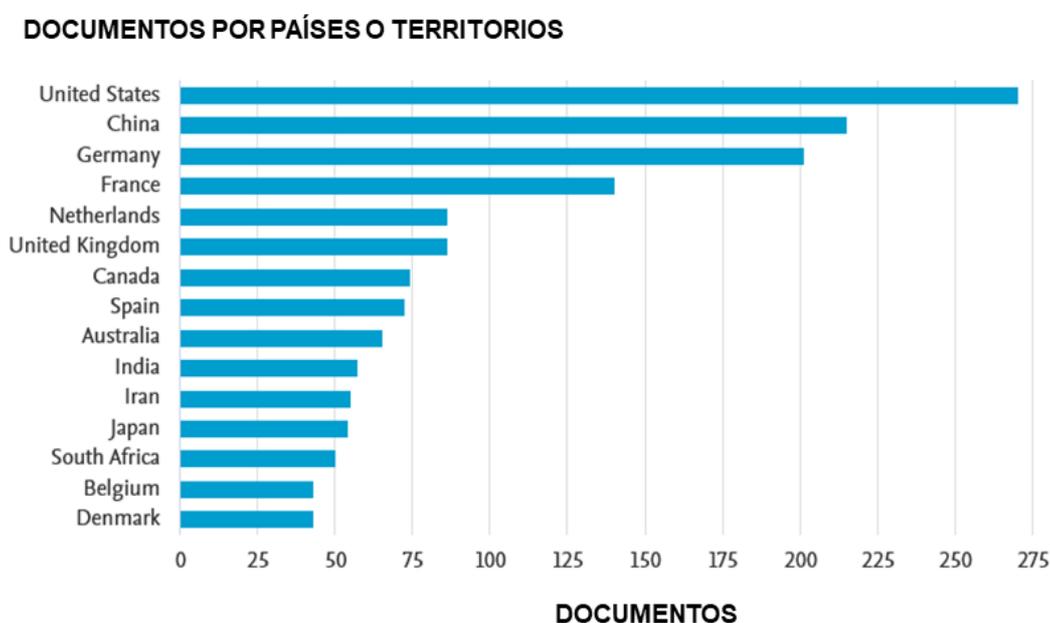


Figura 8. Distribución de publicaciones por países o territorios.

El módulo de PHREEQC simula el cálculo de la especiación acuosa, el estado de saturación, la búsqueda del equilibrio y las reacciones con fases minerales. Estas funciones permiten evaluar la movilidad de los contaminantes, y por tanto, su potencial para afectar el medio ambiente de un agua sin tratar o tratada con reactivos químicos. Para el correcto funcionamiento del código informático es

imprescindible cargar la base de datos con la que se trabajará, en este caso se utilizará la base de datos termodinámica minteq.v4.dat, la cual deriva de la base de datos MINTQA2 (Allison et al., 1991). Los comandos utilizados para desarrollar el modelo numérico son: “SOLUTION”, “REACTION”, “EQUILIBRIUM PHASES” y “SELECTED OUTPUT”, los cuales se ubican en el entorno de trabajo del software y serán descritos más adelante.

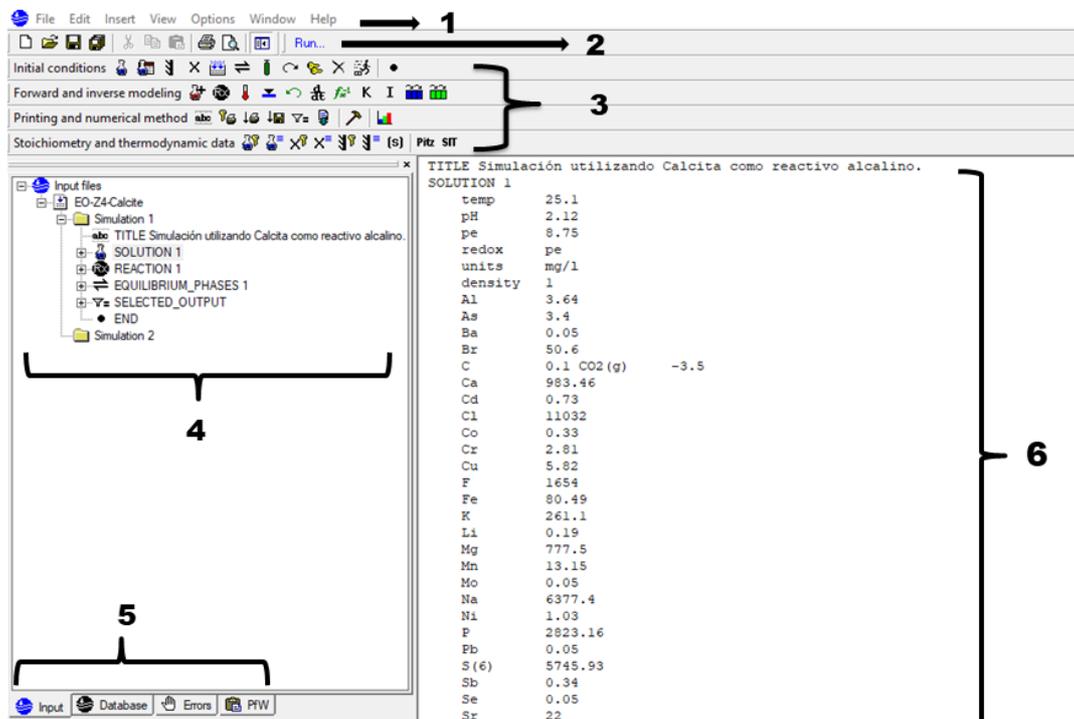


Figura 9. Entorno de trabajo de PHREEQC.

El entorno o ventana de trabajo de PHREEQC (Figura 9) se compone de varios módulos o partes:

1. Barra de menú tradicional de los programas basados en interfaz para Windows.
2. Barra de herramientas de edición, guardado, nuevo proyecto, impresión y botón “RUN” por el cual se le ordena al software que comience a correr la modelación.
3. Módulos de trabajo del programa que contiene las herramientas que permiten llevar a cabo la modelación, se basa principalmente en palabras claves que definen acciones dentro del código.
4. Espacio de trabajo o panel de visualización que permite y registra el trabajo con los diferentes comandos, las características de la base de datos, errores, menú de ayuda y solución de salida dependiendo de la interacción con las pestañas de la barra (5). En este apartado se visualizan los comandos que se

añaden a cada simulación, se podrán cargar cuantas simulaciones sean necesarias.

5. Barra que contiene las diferentes pestañas con las que interactúa el usuario (Input, Data Base, Error, Solution Output).
6. Ventana donde se visualiza una caracterización de todos los parámetros involucrados en la simulación así como la composición y resultados de la misma. Esta ventana corresponde con la descripción detallada mediante líneas de códigos de cada uno de los comandos registrados en el espacio de trabajo. Este software permite introducir cada comando de forma interactiva mediante los botones del módulo de trabajo del programa o directamente mediante líneas de códigos utilizando las palabras claves para cada comando.

2.2.1. Solution

La primera acción que se lleva a cabo una vez que se inicia el programa es definir la base de datos con la que se trabajará, que incluye reacciones y sus constantes de equilibrio, como se detalló anteriormente. Seguidamente, se define la caracterización de la solución inicial con la que se va a proceder la modelización, para ello el comando "SOLUTION", ubicado en bloque de "Initial Conditions" (condiciones iniciales), es el encargado de caracterizar tanto física como químicamente la solución de partida. Es en este comando donde se le introducen al programa los parámetros físicos medidos in situ en el campo y la composición química de la solución tras el análisis de cationes y aniones. Este comando comprende tres apartados fundamentales de los cuales se utilizarán solo los dos primeros:

1. **"General"**: En esta pestaña se introducen los parámetros físicos de la solución inicial tales como temperatura, pH, conductividad y densidad, así como una pequeña descripción (Figura 10). Es en este paso donde se define también la masa de agua con la que se realizará la simulación y de igual modo se le indica al programa que la oxidación-reducción se trabajará en términos de potencial de electrodo (pE) a partir de la conversión explicada anteriormente (Ecuación 3).

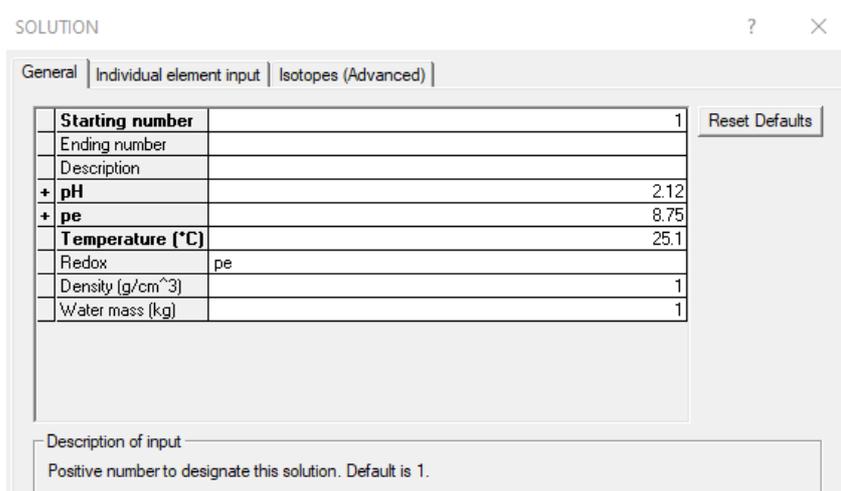


Figura 10. Descripción de la solución de entrada a través del apartado “General”.

2. **“Individual Element Input” (entrada de elementos individuales):** En este apartado se define la unidad de medida con la que se expresarán las concentraciones de los diferentes elementos y de igual forma se seleccionan los elementos mayoritarios y trazas que componen el lixiviado de entrada (Figura 11).

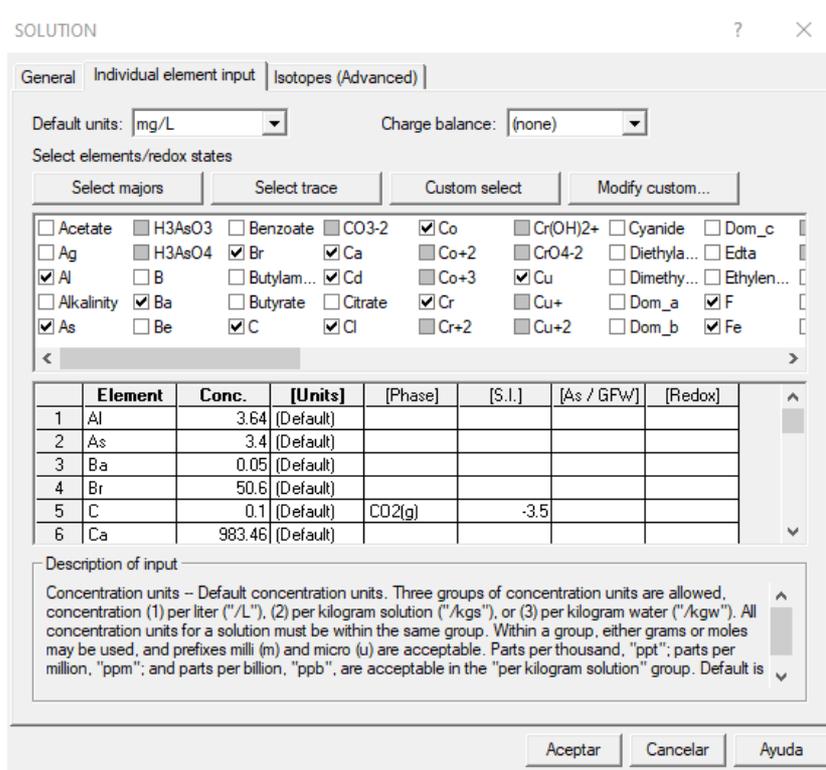


Figura 11. Descripción química de los elementos presente en el lixiviado inicial.

2.2.2. Reaction

Este comando o palabra clave se ubica en el menú de “Forward and inverse modeling” (modelización directa e inversa) y se utiliza para definir reacciones irreversibles que transfieren cantidades específicas de elementos hacia o desde la solución acuosa durante los cálculos de reacción por lotes. Los pasos de las reacciones se especifican explícitamente y no dependen de la composición de la solución o del tiempo.

De forma general, es en este paso donde se le ordena al código que simule la interacción entre la solución de partida y el reactivo alcalino. Los datos de entrada son la cantidad en moles del mismo que se usarán, la composición mineralógica (fracción en peso en tanto por uno) y la forma en la que se desea realizar la simulación, es decir, los pasos de la reacción. El diálogo de este comando comprende dos apartados:

1. El primero se denomina “Define reaction” y se refiere a la selección del reactivo o la fase con la que se pretende reaccionar la solución inicial (Figura 12a).
2. El segundo apartado se denomina “Reaction amounts” y aborda directamente la cantidad de reactivo a usar, la unidad de medida y los pasos en los que se va a discretizar químicamente la reacción (Figura 12b).

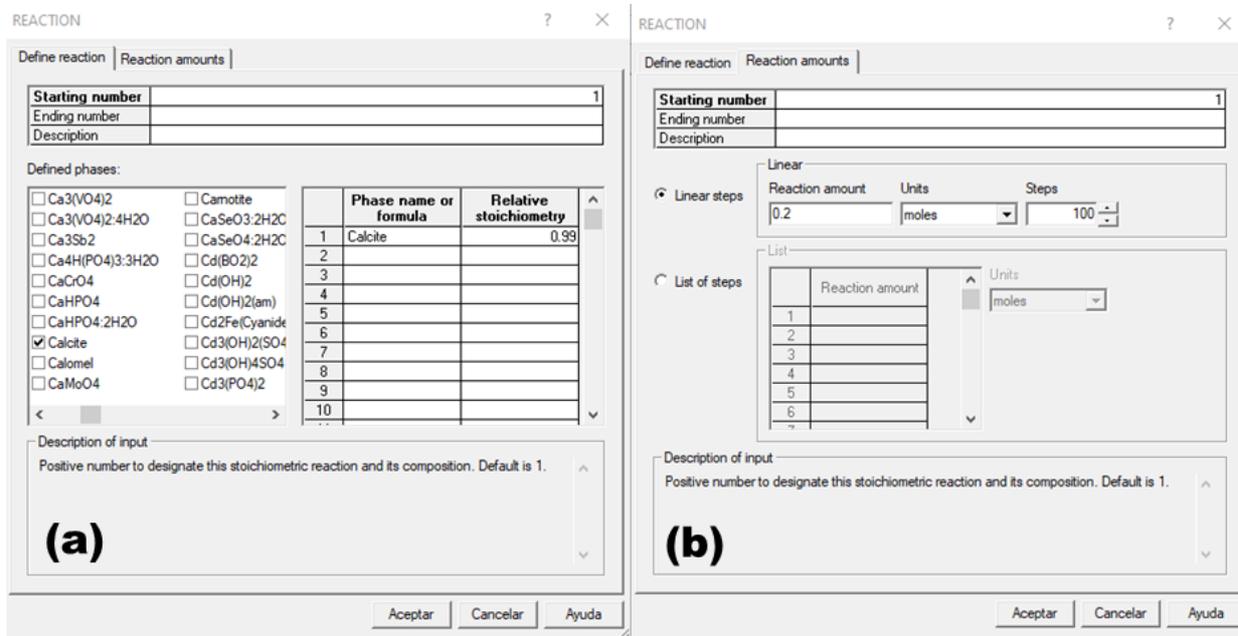


Figura 12. Ejemplo del cuadro de diálogo del comando REACTION utilizando la calcita como reactivo de la simulación.

2.2.3. Equilibrium Phases

Este comando se utiliza para definir las cantidades de un conjunto de fases puras que pueden reaccionar de forma reversible con la fase acuosa. Cuando las fases incluidas en este bloque de datos de palabras clave se ponen en contacto con una solución acuosa, cada fase se disolverá o precipitará para alcanzar el equilibrio. Las fases puras incluyen minerales con composición fija y gases con presiones parciales fijas (Figura 13). Para la simulación llevada a cabo, se seleccionaron aquellas fases presentes en el reactivo alcalino que tenderán a disolverse durante la interacción, así como posibles fases minerales que potencialmente pueden precipitar durante el ascenso de pH en la solución de partida.

EQUILIBRIUM_PHASES

General

Starting number: 1
Ending number:
Description:

Defined phases:

CaSeO3·2H2O Cd(BO2)2 Cd3(OH)4SO4 CdCl2·1H2O CdOHCl CdS
 CaSeO4·2H2O Cd(OH)2 Cd3(PO4)2 CdCl2·2.5H2O CdSO4 CdS
 Calcite Cd(OH)2(am) Cd4(OH)6SO4 CdF2 CdSO4·1H2O Cdrr
 Calomel Cd2Fe(Cyanide)6 CdBr2·4H2O CdI2 CdSO4·2.67H2O Cdrr
 Camotite Cd3(OH)2(SO4)2 CdCl2 CdMoO4 CdSb Cele

	Name	Sat. index	Amount (moles)	[Alt. formula]	[Dissolve only]	[Precip. only]	[Force equal.]
1	Calcite	0	0				
2	Celestite	0	0				
3	Cr(OH)3(am)	0	0				
4	Cryolite	0	0				
5	Fe(OH)2·7Cl.3	0	0				
6	Fluorite	0	0				

Description of input:
Positive number to designate this phase assemblage and its composition. Default is 1.

Aceptar Cancelar Ayuda

Figura 13. Ejemplo del cuadro de diálogo del comando EQUILIBRIUM PHASES para la simulación utilizando la calcita como reactivo.

2.2.4. Selected Output

Este comando resulta de mucha importancia dado que permite exportar un archivo de salida una vez concluida la simulación con la información que luego será procesada en el capítulo de “Resultados y Discusión”. Para la caracterización de nuestro archivo de salida, se utilizarán los apartados “General”, “Totals”, “Equilibrium phases” y “Saturation indices”.

SELECTED_OUTPUT ? X

Saturation indices | Gases | Kinetic reactants | Solid solutions | Calculate values

General | Totals | Molalities | Activities | Equilibrium phases

Number	Description
1	

File name: EO-Z4vsCalcite.xls Browse...

Options

active As is high_precision As is
user_punch As is inverse_modeling As is

Additional options

simulation As is step As is alkalinity As is
state As is pH True ionic_strength As is
solution As is pe As is water As is
distance As is reaction As is charge_balance As is
time As is temperature As is percent_error As is

All as is All true All false

Description of input
Positive number to designate this selected-output definition. Default is 1.

Figura 14. Ejemplo del apartado “General” en el cuadro de diálogo del comando SELECT OUTPUT.

El apartado “**General**” de la ventana de acciones de este comando (Figura 14) permite caracterizar de forma global el archivo de salida. En el formulario “File name” (nombre de archivo) se le ordena al programa el nombre y extensión del archivo que es adecuado para ser procesado por hojas de cálculo y otro software de gestión de datos. Los siguientes campos (Opciones y Opciones adicionales) están basados en criterios de selección “TRUE-FALSE” (verdadero o falso), donde los marcados con el criterio verdadero serán los que quedarán expresados en el archivo de salida exportado. El archivo de salida seleccionado contiene una columna para cada elemento de datos definido a través de los identificadores de SELECTED_OUTPUT y una fila para cada cálculo.

El identificador “**Totals**” de este comando (Figura 15) permite la definición de una lista de concentraciones totales, en molalidad, que se escribirán en el archivo de salida seleccionado. Esto permitirá a la hora del análisis realizar una comparación entre los valores iniciales de estos elementos y los obtenidos una vez terminada la simulación. Si un elemento no está definido o no está presente en el cálculo, su concentración se imprimirá como 0.

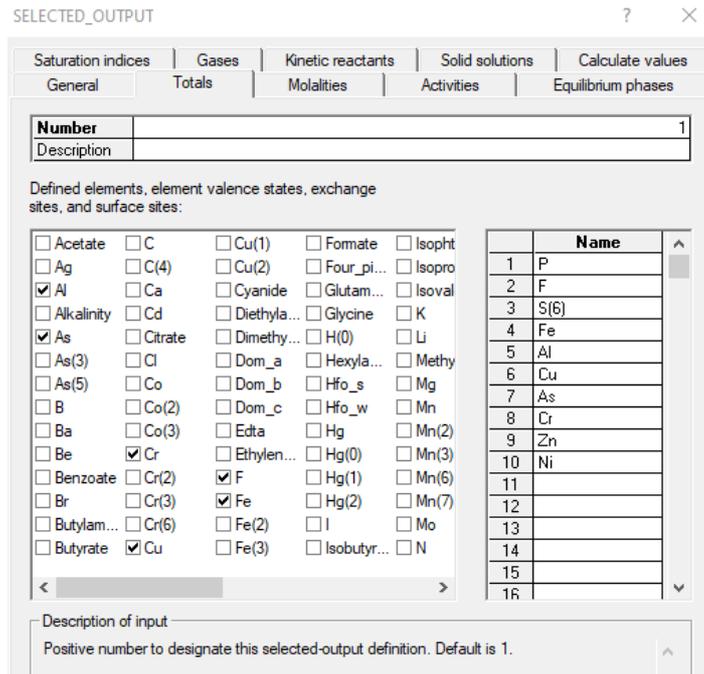


Figura 15. Ejemplo de la ventana con el identificador “Totals” en el cuadro de diálogo del comando SELECT OUTPUT.

Los dos últimos apartados que se visualizan en este comando son “**Equilibrium phases**” (Figura 16 a) y “**Saturation indices**” (Figura 16 b), los cuales contienen la definición de una lista de fases puras presentes en los experimentos de simulación que serán expresadas en el archivo de salida.

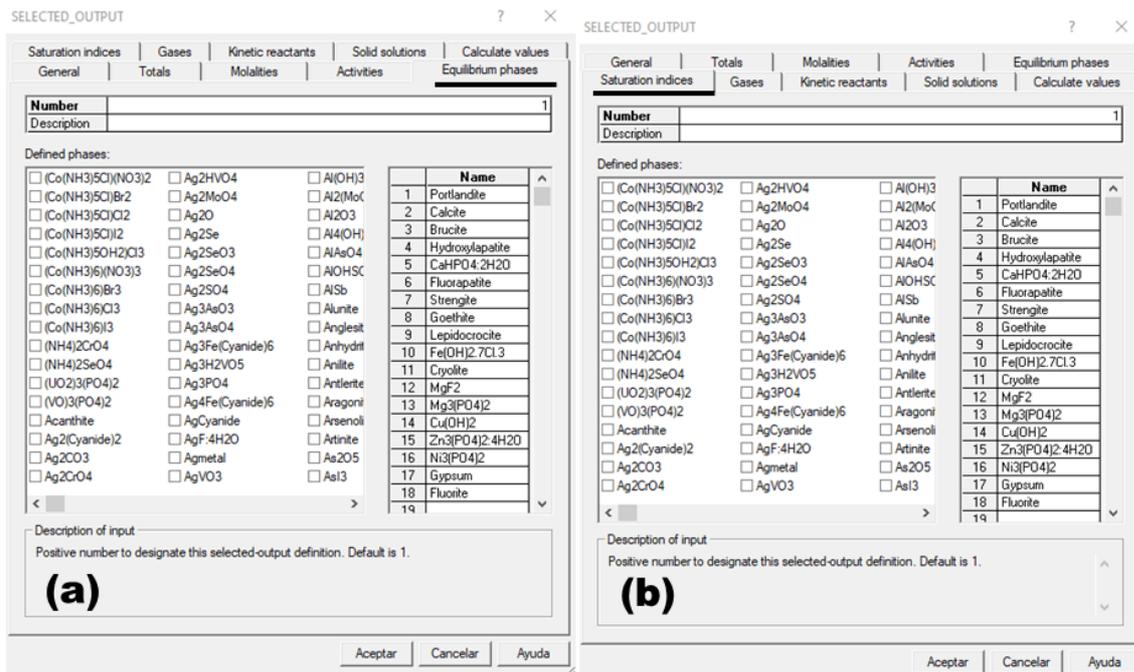


Figura 16. Ejemplo de la ventana con los identificadores “Equilibrium phases” (a) y “Saturation indices” (b) en el cuadro de diálogo del comando SELECT OUTPUT.

Una vez configurado cada comando de la simulación en cuestión, se procede a ejecutar la misma. Para ello, el programa cuenta con el comando “**RUN**” que una vez accionado nos pide confirmación sobre la ubicación del archivo de entrada, la base de datos y la ubicación preferente para exportar el archivo de salida. En el cuadro de diálogo de este comando (Figura 17) se puede observar también la evolución de la simulación y los errores que puedan surgir una vez culminada la misma.

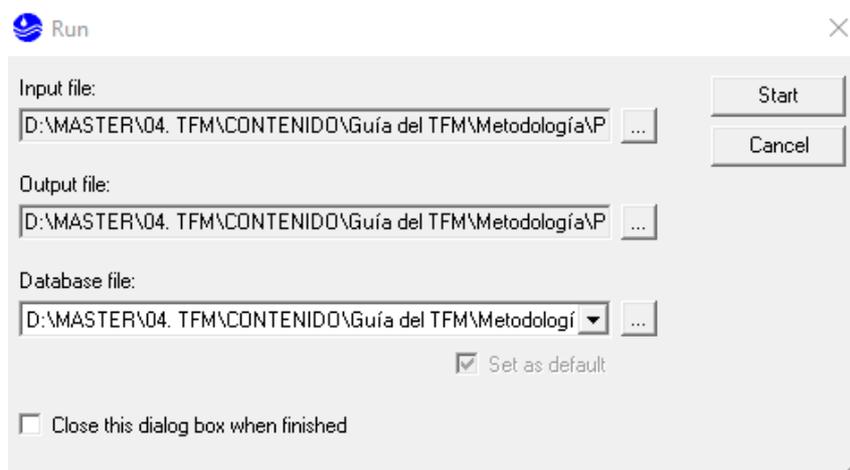


Figura 17. Cuadro de diálogo asociado al comando “RUN”.

De forma general y como se ha descrito en la presente metodología de trabajo, la utilización de PHREEQC para evaluar la evolución de las concentraciones de los contaminantes de una muestra ácida a partir de la adición de un reactivo alcalino, requiere tres pasos consecutivos:

1. Utilización de métodos analíticos para la toma y procesado de la muestra.
2. Caracterización físico-química de la muestra.
3. Aplicación del código informático para la especiación acuosa y el cálculo del índice de saturación de dichas soluciones, así como la simulación de reacciones químicas en equilibrio.

2.3. Tratamiento de los datos

Este estudio consistió en trabajar con los ficheros Excel proporcionados por el PHREEQC una vez realizadas las simulaciones para cada reactivo alcalino. Estos ficheros constituyen nuestro banco de datos con los valores en columnas de los distintos parámetros que se le pidió al software que exportara para cada uno de los 100 pasos de la simulación, en el Anexo 1 se muestra un ejemplo de los datos obtenidos en uno de estos archivos de salida. Dichos datos en nuestro caso son:

- ✓ Parámetros físico-químicos: pH

- ✓ Concentración de reactivo utilizado en mol/L.
- ✓ Concentraciones totales en mol/L de contaminantes, tales como fosfatos, sulfatos, fluoruros, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Al y As, entre otros.
- ✓ Índices de saturación de las fases que controlan la movilidad de tales contaminantes.

Simplemente recordar que valores negativos de índices de saturación indicarían que las soluciones están subsaturadas con respecto al mineral y, por tanto, se espera su disolución desde un punto de vista termodinámico. Por el contrario, índices de saturación positivos indican que se ve favorecida la precipitación mineral. Finalmente, índices de saturación próximos a cero indican equilibrio entre la solución y el mineral. En la simulación, cuando el índice de saturación de un mineral es superior a cero, se fuerza a que las concentraciones de los elementos implicados en la reacción de precipitación de ese mineral disminuyan hasta alcanzar el equilibrio para simular como afecta el proceso de precipitación a la movilidad de contaminantes.

Además, es importante tener en cuenta que la estequiometría de las reacciones químicas se ajusta según la cantidad de los reactivos y productos en moles y, por tanto, los valores de concentración que inicialmente se introducen en mg/L en PHREEQC son reflejados en el fichero de salida en mol/L. Como parte del trabajo con los datos, los valores de concentración de los reactivos y los contaminantes fueron convertidos de mol/L a g/L y mg/L, respectivamente, para una mejor representatividad. A partir de estos datos se utilizó el software Origin, un programa informático patentado para la realización de gráficos científicos interactivos y el propio Microsoft Excel.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización química de los lixiviados de partida

En la Tabla 2 se muestran los resultados de la caracterización física y química de la muestra de lixiviado de borde de la zona 4 que se utilizó como punto de partida para cada uno de los experimentos de simulación. El lixiviado se caracteriza por su extrema acidez (pH de 2.12), por un valor de Eh de 507 mV (pE = 8.57) y un valor de conductividad eléctrica de 33 mS/cm. La alta acidez y elevada conductividad eléctrica son consistentes con las elevadas concentraciones de aniones tales como fosfatos (2823 mg/L), sulfatos (5746 mg/L) y fluoruros (1654 mg/L), y cationes tales como Fe (80.5 mg/L), As (3.4 mg/L) y Zn (14.5 mg/L), además de otros contaminantes minoritarios en solución; por ejemplo, Al (3.64 mg/L), U (2.48 mg/L), Cr (2.81 mg/L), Cu (5.82 mg/L), Cd (0.73 mg/L), Sb (0.34 mg/L) y Co (0.33 mg/L), entre otros.

Tabla 2. Parámetros físicos y caracterización química de la muestra de lixiviados de la zona 4 de la balsa de fosfoyesos de Huelva.

CARACTERIZACIÓN FÍSICA			
pH	2.12	pE	8.57
CE	33 mS/cm	Temperatura	25.1°C
CARACTERIZACIÓN QUÍMICA			
Elemento	Concentración (mg/L)	Elemento	Concentración (mg/L)
Br	50.6	Li	0.19
Cl	11032	Mg	777
F	1654	Mn	13.2
Fosfato	2823	Mo	0.05
Sulfato	5746	Na	6377
Al	3.64	Ni	1.03
As	3.40	Pb	0.05
Ba	0.05	Sb	0.34
Ca	983	Se	0.05
Cd	0.73	Sr	22.0
Co	0.33	U	2.48
Cr	2.81	V	2.62
Cu	5.82	Zn	14.5
Fe	80.5		
K	261		

Además de los contaminantes expresados anteriormente, la solución se caracteriza también por presentar elevadas concentraciones de Cl (11032 mg/L) y Na (6377 mg/L), lo cual se correlaciona con los valores de conductividad eléctrica, y por tener una relación de masa Cl/Br de aprox. 220. La relación Cl/Br se utiliza como trazador geoquímico del origen de contaminación; de hecho, la relación obtenida en las

salidas de borde se aproxima a la relación Cl/Br de las aguas del estuario y se aleja de la relación Cl/Br de las aguas industriales relacionadas con la producción del ácido fosfórico y del fosfoyeso (Pérez-López et al., 2015). Esta información nuevamente soporta la idea de que las salidas de borde se producen por acceso de agua del estuario en profundidad al interior de la balsa, descartando una cubierta superior como medida de restauración y confirmando la necesidad de optimizar un sistema de tratamiento.

En la solución de partida, el balance de cargas entre cationes y aniones expresado en porcentaje de error, es decir, $100 \cdot (\text{Cationes} - |\text{Aniones}|) / (\text{Cationes} + |\text{Aniones}|)$, según el código PHREEQC estuvo dentro del 10%, lo que demuestra la calidad de los análisis. Resulta importante destacar que a pesar de que el análisis químico de la muestra arroja concentraciones para 29 elementos, en el archivo de salida solo le fue ordenado al software que expresara las concentraciones totales de fosfatos, fluoruros, sulfatos, calcio, magnesio, hierro, aluminio y zinc. Esto se debe a que el resto de los contaminantes no están presentes en fases minerales reconocidas por la base de datos termodinámica del modelo con el que se trabajó, sin embargo se hace alusión al proceso que interviene en la eliminación de los mismos.

3.2. Evolución química de los lixiviados durante el tratamiento con tres reactivos alcalinos diferentes

3.2.1. Tratamiento con portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)

Durante la simulación con portlandita, se puede observar un aumento considerable en los valores de pH conforme se produce la adición del reactivo alcalino, como cabría esperar. En consecuencia, el aumento de la alcalinidad del lixiviado lleva asociado la disminución en la carga de contaminantes que contiene el mismo. La evolución del pH de la muestra de lixiviado muestra una curva que va desde los valores iniciales de 2.12 hasta valores de 12.5 alcanzados tras la reacción con 18.5 g de portlandita por litro de lixiviado (Figura 18).

A pesar de que la solución inicial tiene un pH de 2.12 en el gráfico se puede observar que durante los primeros pasos de la reacción este parámetro disminuye su valor (1.78). Esta disminución en los valores de pH está determinada por la pronta precipitación de algunas fases minerales, detalladas más adelante, que como consecuencia provocan la liberación de protones, aumentando la acidez en solución. Este descenso en los valores de pH inicialmente es apreciable en los tres tratamientos. Este mismo proceso de liberación de protones durante la precipitación mineral es responsable de tamponar los valores de pH en torno a 3 y 9.5 para este tratamiento; es decir, son zonas donde el pH se mantiene prácticamente constante a pesar de que se continúe añadiendo reactivo y se debe principalmente a que en estas zonas el aumento de los valores de pH está determinado por la resistencia que

ofrece la liberación de protones por procesos de precipitación de fases minerales (Figura 18).

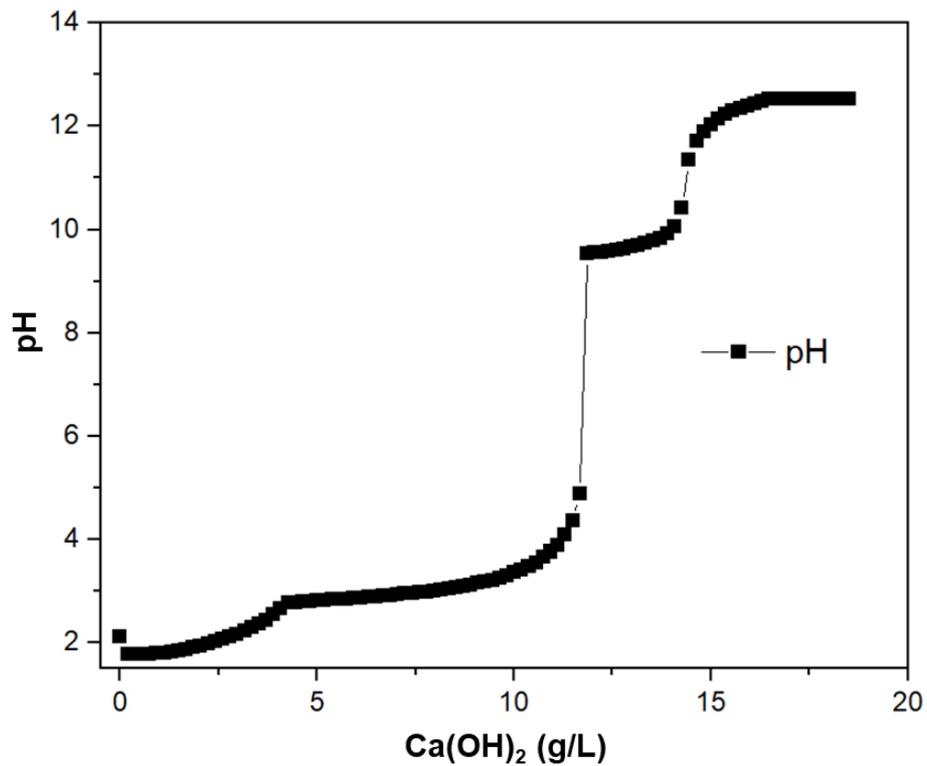


Figura 18. Evolución del pH del lixiviado de fosfoyeso durante la adición controlada de 18.5 g/L de portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Para una mejor comprensión del comportamiento de los diferentes contaminantes en el lixiviado se obtuvieron los gráficos de evolución de las concentraciones (en mg/L) de estos elementos a lo largo de los experimentos de adición alcalina controlada (Figura 19).

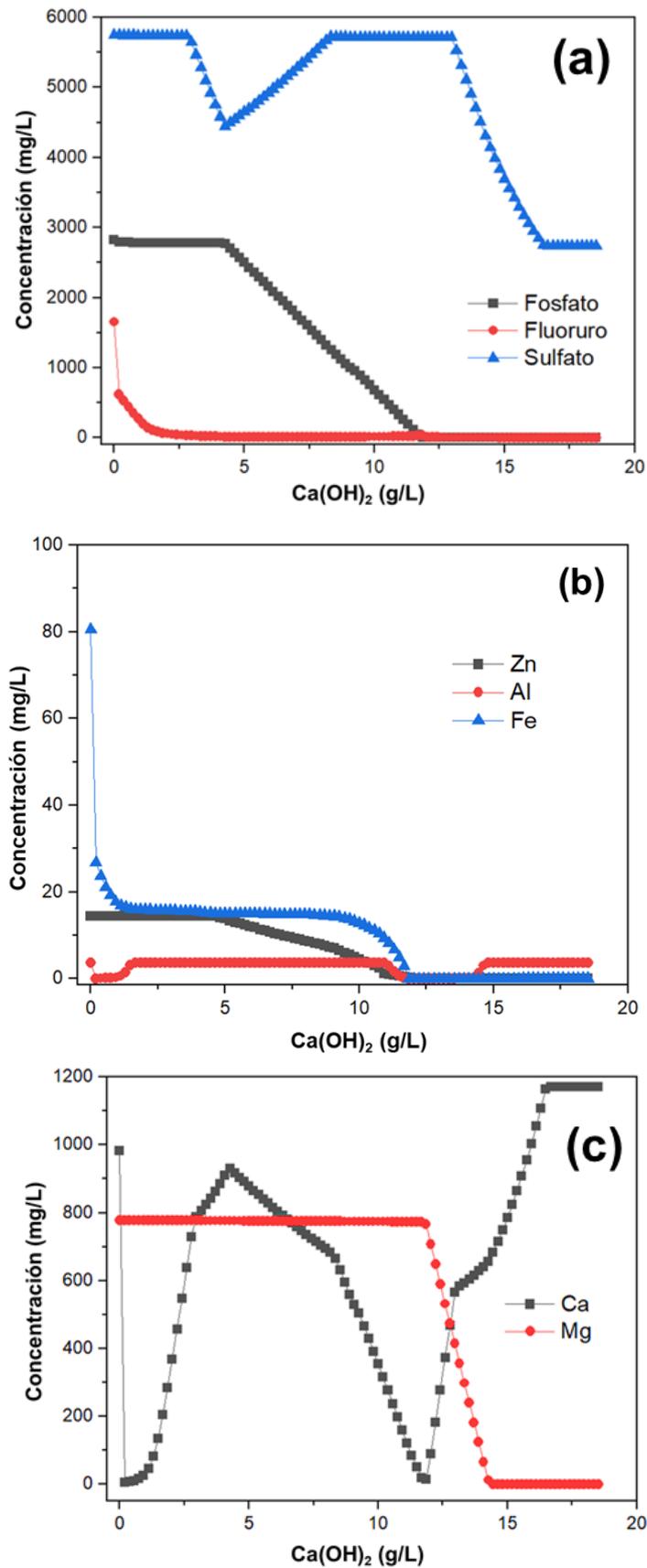


Figura 19. Comportamiento de la concentración de fosfato, fluoruro y sulfato (a), zinc, hierro y aluminio (b) y, calcio y magnesio (c), disueltos en el lixiviado de fosfoyesos, durante la adición controlada de portlandita (Ca(OH)_2).

Para describir la variación de las concentraciones en solución, resulta imprescindible establecer una relación con los procesos que ocurren a nivel de reacción. De acuerdo con los cálculos de PHREEQC, a cada valor de concentración de reactivo alcalino añadido le corresponde un valor de índice de saturación que nos revela el estado de saturación de la solución con respecto a posibles fases minerales en cada paso de la reacción. De esta forma, se obtuvieron gráficos de estado que ilustran mejor los procesos de disolución y precipitación de fases neoformadas durante la adición alcalina para cada uno de los tratamientos. La Tabla 3 contiene las reacciones de precipitación para cada una de las posibles fases neoformadas durante los tratamientos de adición alcalina. Los gráficos de estados de saturación ilustran cuales de las fases contenidas en la tabla estuvo sobresaturada en cada simulación de forma particular.

Tabla 3. Ecuaciones de cada una de las reacciones de precipitación identificadas en los tres tratamientos alcalinos.

Mineral	Reacción de precipitación	Log K_{eq}
Apatito	$5Ca^{+2} + 3HPO_4^{-2} + F^{-} = Ca_5(PO_4)_3 F + 3H^{+}$	17.6
$Mg_3(PO_4)_2$	$3Mg^{+2} + 2PO_4^{-3} = Mg_3(PO_4)_2$	23.3
Hopeíta	$3Zn^{+2} + 2PO_4^{-3} + 4H_2O = Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	35.4
Strengita	$Fe^{+3} + PO_4^{-3} + 2H_2O = FePO_4 \cdot 2H_2O$	26.4
Yeso	$Ca^{+2} + SO_4^{-2} + 2H_2O = CaSO_4 \cdot 2H_2O$	4.61
MgF_2	$Mg^{+2} + 2F^{-} = MgF_2$	8.13
Fluorita	$Ca^{+2} + 2F^{-} = CaF_2$	10.5
Criolita	$3Na^{+} + Al^{+3} + 6F^{-} = Na_3AlF_6$	33.8
Brucita	$Mg^{+2} + 2H_2O = Mg(OH)_2 + 2H^{+}$	-16.8
Goethita	$Fe^{+3} + 2H_2O = FeO(OH) + 3H^{+}$	-0.49
Akaganeíta	$Fe^{+3} + 2.7H_2O + 0.3Cl^{-} = Fe(OH)_{2.7}Cl_{0.3} + 2.7H^{+}$	3.04
Diásporo	$Al^{+3} + 2H_2O = AlO(OH) + 3H^{+}$	-6.88

En los gráficos de estado de saturación se observan dos criterios (Figura 20), el primero se refiere a la fase mineral en estado de subsaturación o disolución (en color azul) y el segundo evidencia rangos donde estas fases se encuentran en estado de sobresaturación o lo que es lo mismo precipitación (en rojo). Además, se trazó la línea de evolución de pH para una mejor comprensión. Durante la simulación de interacción con portlandita, los cálculos con el modelo termodinámico evidenciaron la posible precipitación en algún momento de la simulación de nueve fases minerales de las contenidas en la Tabla 3: apatito ($Ca_5(PO_4)_3(F,OH)$), strengita ($Fe^{3+}PO_4 \cdot 2H_2O$), hopeíta ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$), yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), fluorita (CaF_2),

criolita (Na_3AlF_6), brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$) y akaganeíta ($\text{Fe}(\text{OH})_{2.7}\text{Cl}_{0.3}$).

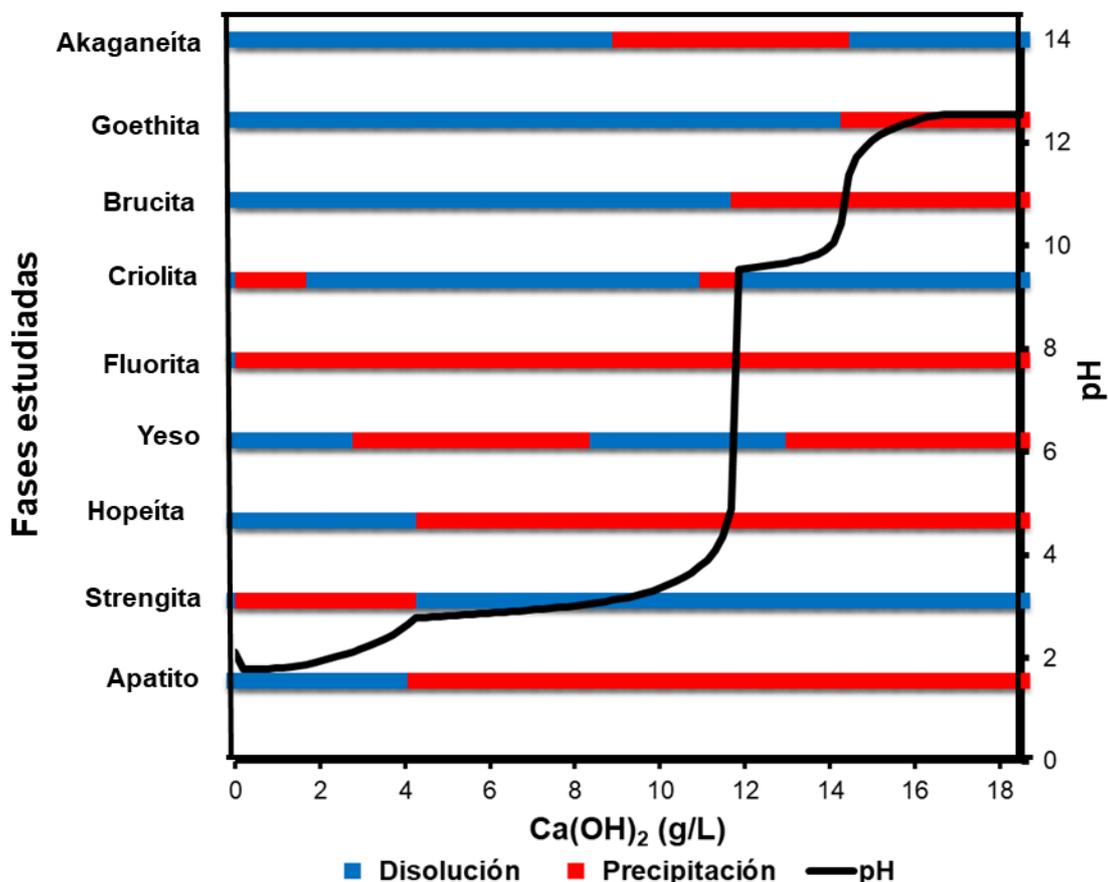


Figura 20. Evolución del estado de saturación de los minerales que podrían estar controlando la solubilidad de los principales contaminantes durante la adición de portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Con respecto a la eliminación de contaminantes durante este experimento, se pudo obtener un porcentaje de eliminación de fosfatos y fluoruros del 100%, mientras que la eliminación de sulfatos fue del 47.6% (Figura 19a). La evolución del fosfato muestra dos etapas: (1) al comienzo del experimento se mantiene prácticamente constante, aunque en realidad disminuye muy lentamente pero es casi inapreciable en el gráfico, y (2) luego tiende a disminuir significativamente de forma apreciable y paulatina desde el instante de la reacción donde se han añadido 4.25 g/L de reactivo hasta agotarse completamente. Esta disminución parece estar condicionada por la precipitación de minerales fosfatados que controlan la movilidad de este anión: strengita y apatito. La strengita precipita desde el comienzo hasta la mitad de la simulación; sin embargo, retiene menos cantidad de fosfatos en solución debido a la baja concentración de Fe que limita la reacción. Por ese motivo, el primer descenso de la concentración de fosfatos es casi inapreciable. En cambio, el apatito comienza a estar sobresaturado a partir de la adición de 4.25 g/L de reactivo y hasta el final de la simulación, causando un mayor efecto en la retención de fosfatos ya que en este caso el Ca no supone un factor limitante de la reacción porque es aportado por la

adición de portlandita. Precisamente la precipitación de apatito produce el tamponamiento de pH en torno a 3 hasta que se eliminan todos los fosfatos de la solución (Figuras 19a y 20).

La concentración de fluoruro (Figura 19a) comienza a disminuir desde los primeros pasos de la reacción y rápidamente es eliminado completamente de la disolución. Este proceso estaría relacionado igualmente a la formación de algunos de los minerales que controlan su concentración en solución como, por ejemplo, criolita y, principalmente fluorita, que, como se puede observar en la gráfica de estado de saturación (Figura 20), comienza a precipitar desde inicios de la reacción. En el caso del sulfato (Figura 19a), se observa que los valores de concentración experimentan fluctuaciones positivas y negativas en el rango interpretado, siendo su disminución congruente con la precipitación de yeso en dos momentos de la simulación. Sin embargo, la sobresaturación en yeso no es lo suficientemente alta como para producir la eliminación total de sulfato en solución y alrededor del 50% de la concentración inicial de sulfato se mantiene al final del proceso de neutralización de la acidez del lixiviado con portlandita.

En el gráfico de concentraciones de los metales (Figura 19b) se observa la evolución de las concentraciones de hierro, aluminio y zinc durante el experimento. A lo largo de la adición alcalina se logran porcentajes totales de eliminación de 100% para Fe y Zn y 99% para Al, aunque en el caso del aluminio esa eliminación es solo para un momento de la simulación. El hierro sufre una disminución abrupta desde los primeros pasos, luego logra estabilizarse a valores constantes con tendencia a la disminución para finalmente desaparecer totalmente de la solución. La concentración de aluminio está caracterizada por un descenso inicial al comienzo de la reacción y otro una vez se han añadido 11.1 g/L de reactivo, aunque en ambos descensos posteriormente se recuperan los valores iniciales. En el caso del zinc, la concentración total de este elemento se retira de las soluciones junto con la retirada de los fosfatos en solución.

El primer descenso en las concentraciones de hierro se debe a la sobresaturación de las soluciones con respecto a strengita; mientras que el segundo descenso que causa la retirada total de hierro se debe a la sobresaturación en akaganeíta (Figura 20). En el momento en el que la akaganeíta deja de estar sobresaturada y comienza la disolución de este mineral, las concentraciones de Fe no ascienden debido a que las soluciones están sobresaturadas en goethita. La precipitación de Fe podría ser la causante del segundo tamponamiento del pH a valores en torno a 9. La solubilidad del aluminio está controlada por la precipitación de criolita, pues las variaciones negativas en el rango de concentración se expresan coincidentemente en los momentos donde esta fase mineral está precipitando. No obstante, después de la sobresaturación se produce una redisolución del mineral y por ese motivo las concentraciones de aluminio vuelven a aumentar en solución. Las concentraciones

de zinc descienden debido a la precipitación en hopeíta cuyo estado de sobresaturación es concomitante al del apatito, contribuyendo también a la retirada de los fosfatos en solución.

Con respecto a las concentraciones de calcio y magnesio (Figura 19c), el comportamiento va a ser similar en cada experimento y de igual forma va estar determinado por la composición del reactivo que se adicione y las fases que estén sobresaturadas. Es importante destacar que ambos elementos no suponen un problema de contaminación, pero sí forman parte de la solución al problema ya que, como se comentará en secciones posteriores, la precipitación de fosfatos, principalmente de calcio, controla la retención de otros contaminantes en solución. En este experimento, la concentración inicial de magnesio se mantiene constante hasta que la disolución alcanza valores de pH de 9.50 y comienza a estar sobresaturada en brucita que es capaz de controlar la movilidad de magnesio desde ese instante hasta que el porcentaje de retención alcanza el 100%.

Los valores de concentración de calcio presentan una tendencia variable, en los primeros pasos de la reacción experimentan un fuerte descenso debido a la temprana precipitación de fluorita y rápidamente sufre un fuerte aumento en su concentración debido a la adición del reactivo que presenta calcio en su composición. A valores de pH cercanos a 2.78 comienza a sobresaturarse la solución en apatito (Figura 20), por lo que el consumo de calcio para su formación resulta en una disminución de los valores de concentración de este elemento, logrando valores cercanos a cero hasta el momento en que ha sido eliminado el fosfato en solución (una vez añadido 11.8 g/L de reactivo). En ese momento, aunque la solución se encuentra sobresaturada en apatito, su formación ocurre en menor proporción, siendo entonces cuando la cantidad de calcio vuelve a incrementarse debido a la relación directa que existe entre la adición de reactivo alcalino y la concentración de este elemento. En el momento en el que la concentración de Ca aumenta por la adición de reactivo de portlandita, las soluciones parecen estar sobresaturadas en yeso (Figura 20). Sin embargo, como se comentó anteriormente, la precipitación de este mineral no logra amortiguar los valores de la concentración de calcio por ser muy elevados.

De acuerdo con estos resultados, la adición de portlandita ofrecería una solución esperanzadora al tratamiento de los lixiviados de fosfoyesos. Sin embargo, la aplicación de este, o cualquier otro, aditivo alcalino requiere establecer un balance entre la cantidad exacta a utilizar y los mejores beneficios posibles económicos y ambientales. Este balance pasa por conseguir la mejor calidad química posible de las soluciones resultantes durante la neutralización, evitando un exceso de aditivo alcalino sin reaccionar tras el tratamiento. De hecho, se aprecia en los gráficos que, en los pasos finales de la reacción, a pesar de que se continúa añadiendo reactivo, no se observa una variación considerable en las concentraciones de los aniones y

cationes en solución. Además, un exceso de portlandita, elevaría el pH hasta 12, valor a partir del cual aumentaría de nuevo la solubilidad de algunos metales (por ejemplo, aluminio) y harían inapropiados el tratamiento pasivo. Así, partiendo también del criterio de lograr la rentabilidad económica del tratamiento se consideró como condiciones óptimas la adición de 13.1 g/L de reactivo, con ello se logra elevar el pH a 9.70 y por consiguiente alcanzar importantes porcentajes de retención de contaminantes (Tabla 4). En cuanto a la concentración de sulfato, a pesar de que no se observa una elevada retención, no supone un problema puesto que está presente de forma natural en estas proporciones en la composición del agua de mar y es de recordar que partimos de una muestra cuyo fondo geoquímico es precisamente el agua de mar.

Tabla 4. Concentraciones de los diferentes aniones y cationes durante el experimento con portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) para las condiciones óptimas definidas.

Condiciones óptimas: 13.1 g/L de reactivo y pH= 9.70				
Elemento	Concentración Inicial	Concentración puntual	Concentración retenida	Eliminación (%)
Fosfato	2823	0.00	2823	100
Fluoruro	1654	4.06	1650	99.8
Sulfato	5746	5526	220	3.83
Zn	14.5	0.00	14.5	100
Al	3.64	0.03	3.61	99.2
Fe	80.5	0.00	80.5	100

3.2.2. Tratamiento con magnesia (MgO)

En el tratamiento con magnesia, la solución resultante también se caracteriza por valores de pH netamente alcalinos y por baja carga contaminante. Aunque estos resultados son similares a los del tratamiento con portlandita, habría que resaltar que en este tratamiento con una menor adición de reactivo (10.1 g/L) se consigue elevar el pH a valores de en torno a 12 (Figura 21). La evolución en los valores de pH durante este tratamiento se caracteriza por un crecimiento escalonado, definido igualmente por periodos donde el pH se tampona en varios momentos de la reacción debido a la precipitación de fases minerales que implican la liberación de protones.

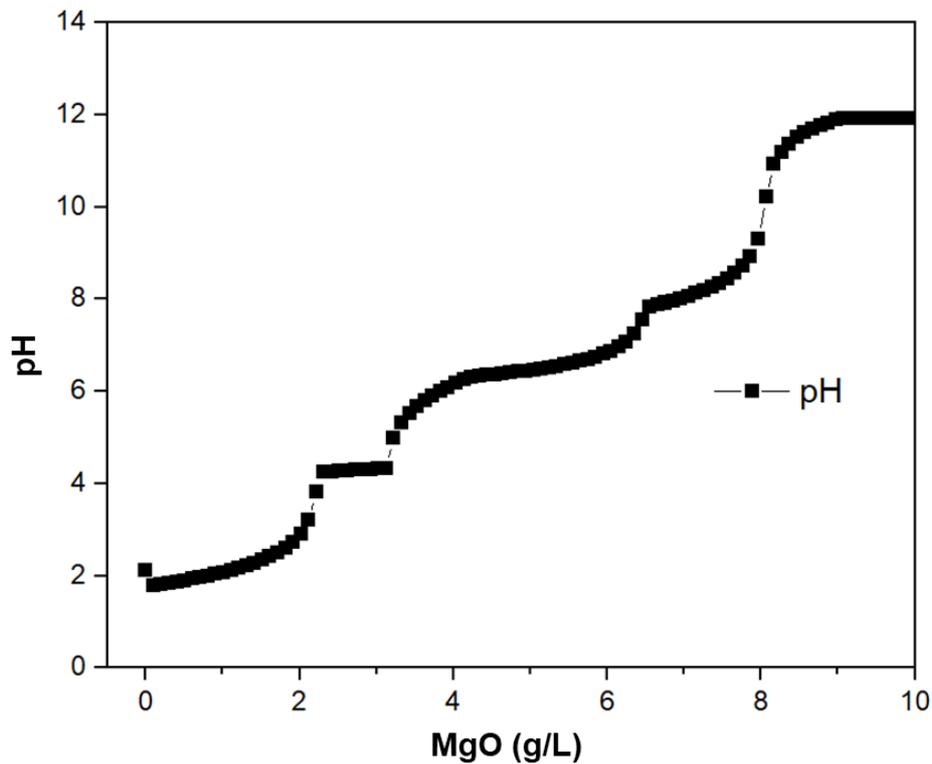


Figura 21. Evolución del pH del lixiviado de fosfoyeso durante la adición controlada de 10.1 g/L de magnesio (MgO).

Las concentraciones de aniones y metales en este experimento (Figura 22) evidencian una tendencia decreciente en la mayoría de los elementos como resultado del ascenso de los valores de alcalinidad de la muestra y por la consiguiente precipitación de fases minerales que retienen dichos contaminantes. De acuerdo a los cálculos realizados por el modelo termodinámico de PHREEQC para este experimento, distintas fases minerales tales como apatito, fosfato de magnesio ($Mg_3(PO_4)_2$), hopeíta, strengita, fluoruro de magnesio (MgF_2), criolita, fluorita, goethita, akaganeíta y diásporo ($AlO(OH)$) muestran estados de sobresaturación en algún momento del tratamiento (Tabla 3). El estudio del estado de saturación de cada una de estas fases frente al aumento de la concentración de reactivo añadido (Figura 23), permitió establecer una relación con las variaciones de concentración de los elementos de la muestra que argumentan la efectividad del tratamiento.

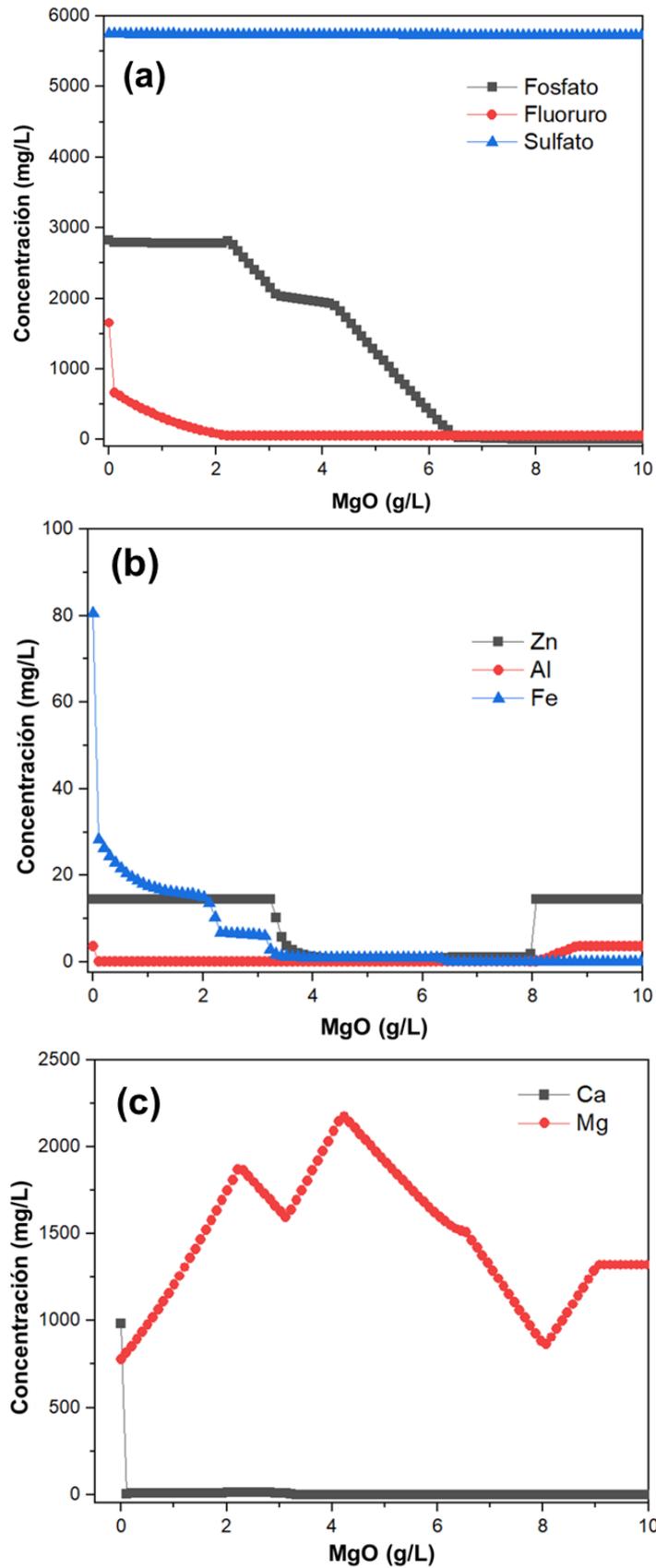


Figura 22. Comportamiento de la concentración de fosfato, fluoruro y sulfato (a), zinc, hierro y aluminio (b) y, calcio y magnesio (c), disueltos en el lixiviado de fosfoyesos, durante la adición controlada de magnesio (MgO).

Las concentraciones de fosfato, fluoruro y sulfato durante la adición controlada de magnesia muestran un comportamiento diferente entre ellas (Figura 22a). Los valores de concentración de fosfato en disolución evolucionan, siempre en descenso, en cuatro etapas (Figura 23): (1) comienzan con una disminución muy leve en los primeros pasos de la reacción con variaciones apenas apreciables en el gráfico, lo cual estaría nuevamente condicionado por la precipitación temprana de strengita, (2) una vez añadido 2.41 g/L de reactivo comienza a descender la concentración de forma más notable, lo cual se debería a la sobresaturación en apatito, (3) una vez añadido 3.32 g/L de reactivo el descenso parece ser de nuevo menos significativo y estaría controlado por la precipitación de hopeíta y, finalmente, (4) a partir de la adición de 4.33 g/L de reactivo el contenido de fosfato experimenta una disminución acentuada hasta eliminarse completamente de la muestra controlada por la precipitación de fosfato magnésico, el cual logra la inmovilización del 100% de la concentración de fosfato. En los tres primeros descensos, el proceso de retención de fosfato estaría asociado a la eliminación de hierro, calcio y zinc, en este orden. Como se puede observar en la Tabla 2, al igual que sucede con hierro y zinc, los valores de concentración de calcio en el lixiviado son menores que los de fosfato por lo que se espera que se elimine antes de la muestra. Como cabría esperar, el fosfato magnésico parece ser la fase que mejor controla la movilidad del fosfato en este experimento, lo cual es debido a que el reactivo que se adiciona contiene magnesio, por lo que se garantiza la presencia de este elemento en solución y por consiguiente la retención de la totalidad del fosfato.

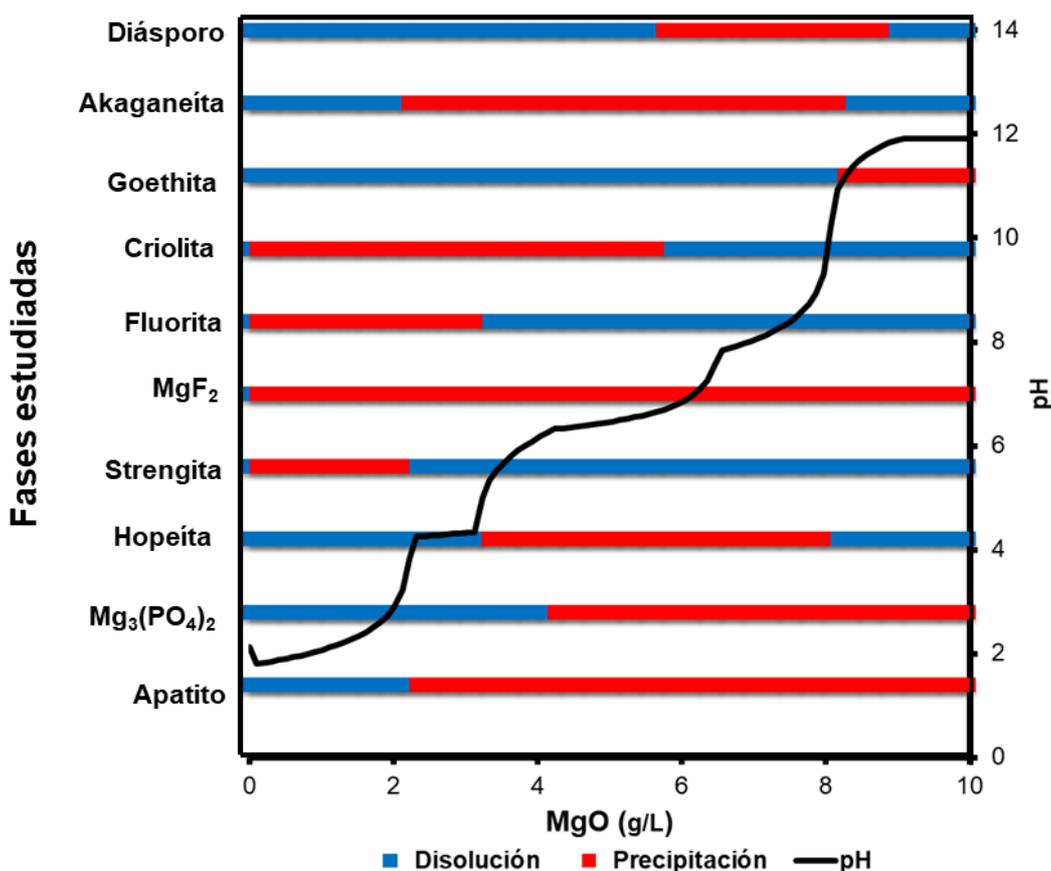


Figura 23. Evolución del estado de saturación de los minerales que podrían estar controlando la solubilidad de los principales contaminantes durante la adición de magnesita (MgO).

Cuando se analiza la línea de evolución de los valores de concentración del fluoruro es apreciable una disminución acentuada desde los primeros momentos de la reacción, que pudiera estar condicionada por la precipitación de fluorita y de fluoruro de magnesio a pH bajo (Figura 23). De hecho, estas son las fases minerales encargadas de la inmovilización de la mayor parte del fluoruro en solución, logrando una remoción del 97.0% de la concentración de fluoruro contenida en la muestra de partida. Por su parte, la concentración de sulfato permanece invariable durante todo el tratamiento debido a la ausencia de fases sobresaturadas que remuevan este elemento.

En este tratamiento la remoción de metales en solución (Figura 22b) ocurre de varias formas y está fuertemente condicionada por los niveles de alcalinidad de la solución. Los valores de concentración de hierro en solución experimentan una disminución considerable desde el comienzo de la adición alcalina. El gráfico de evolución desciende primeramente de forma lineal y continúa de forma escalonada como consecuencia del incremento de alcalinidad en la solución y la precipitación de fases minerales que retienen el hierro. Los descensos en la concentración de este metal coinciden evidentemente con los momentos en los que precipitan fases

férricas tales como strengita, akaganeíta y goethita progresivamente, que logran una eliminación del 100% del contenido de hierro en la muestra.

La concentración de zinc al comienzo del experimento se mantiene constante hasta la adición de 3.32 g/L de reactivo aproximadamente. Esas condiciones son coincidentes con el comienzo de la precipitación de hopeíta, fase mineral que se encarga de controlar la movilidad de este metal en solución hasta su completa retención. En el caso de aluminio, la adición controlada de magnesia logra una disminución de la concentración de este elemento desde el inicio del experimento, condicionada de forma preferencial por la precipitación, en primer lugar, de criolita y, posteriormente, de diásporo (Figura 23). Sin embargo, a valores de pH de en torno a 8 (8.06 g/L de reactivo adicionado), hopeíta y diásporo pasan a estar subsaturados y su redisolución implica nuevamente un aumento de las concentraciones de zinc y aluminio, respectivamente, en solución. Por tanto, para este experimento, las condiciones ideales precisan controlar los niveles de alcalinidad hasta lograr condiciones que supongan una eliminación por encima del 90% previendo que los valores de pH no sean excesivamente altos y devuelva la disponibilidad de estos metales a la solución.

Las concentraciones de calcio y magnesio en solución muestran comportamientos diferentes entre ellas a lo largo del experimento, pero con una tendencia similar al tratamiento anterior. El calcio en la muestra disminuye desde el comienzo de la adición alcalina por el consumo progresivo que supone la precipitación de fluorita y apatito que logran eliminar el 100% de su concentración en el lixiviado, como se explicó anteriormente (Figura 23). Con respecto al comportamiento de la concentración de magnesio, las fluctuaciones en el gráfico evidencian el consumo y la reposición progresiva debido a la naturaleza del aditivo que se añade a la solución. La retención, en este caso parcial, de magnesio en la muestra está asociada a la precipitación de fluoruro de magnesio y fosfato de magnesio (Tabla 3).

La línea de evolución evidencia que la tendencia de la concentración de magnesio una vez comienza el experimento es ascendente, lo cual está respaldado por el aumento paulatino de la concentración de reactivo y la débil retención que supone la precipitación de MgF_2 debido a las bajas concentraciones de fluoruro con respecto a la proporción en la que se añade el reactivo. En torno a la adición de 4.33 g de reactivo a la solución, la concentración de magnesio registra un punto máximo e inmediatamente comienza a descender mostrando una caída considerable como resultado del consumo que supone la precipitación de $Mg_3(PO_4)_2$ en estas condiciones. A pesar de los valores de retención que supone la precipitación del fosfato magnésico, la concentración de magnesio vuelve a aumentar debido a la retención total que experimenta el fosfato en la solución (Figura 22a) y al aumento continuado de la concentración del aditivo alcalino.

A partir de los valores observados y la evolución de la concentración de cada uno de los elementos presentes en la solución de partida, se puede considerar que adicionando 7.56 g/L de magnesia se logra elevar el pH a 8.45 y estas podrían considerarse las condiciones óptimas para este experimento. Estas condiciones han sido seleccionadas teniendo en cuenta no solo los niveles de eliminación que se logran para este paso de la reacción (Tabla 5), sino también el aumento de la disponibilidad de algunos metales a pH superiores.

Tabla 5. Concentraciones de los diferentes aniones y cationes durante el experimento con magnesia (MgO) para las condiciones óptimas definidas.

Condiciones óptimas: 7.56 g/L de reactivo y pH= 8.45				
Elemento	Concentración Inicial	Concentración puntual	Concentración retenida	Eliminación (%)
Fosfato	2823	10.65	2813	99.6
Fluoruro	1654	50.1	1604	97.0
Sulfato	5746	5730	15.5	0.27
Zn	14.5	1.04	13.5	92.9
Al	3.64	0.00	3.64	100
Fe	80.5	0.01	80.5	99.9

3.2.3. Tratamiento con calcita (CaCO₃)

La calcita (CaCO₃) es uno de los materiales comúnmente utilizados para el tratamiento alcalino de aguas altamente ácidas debido a su accesibilidad, bajo coste y elevada reactividad. Durante el transcurso del tratamiento, los valores de pH nuevamente mostraron una tendencia ascendente hasta un estado estacionario de 5.78 (Figura 24). Como puede observarse, en el tratamiento con este aditivo los valores de pH logrados durante la interacción del lixiviado de borde con el reactivo alcalino fueron inferiores a los valores de los tratamientos anteriores. De hecho, se necesitaron 25.0 g de reactivo por litro de muestra para alcanzar el valor máximo de pH en el tratamiento. En este experimento, se observa de igual forma una variación en los valores de concentración de cada uno de los elementos como resultado de la neutralización de la acidez del lixiviado (Figura 25) y de su inmovilización durante la precipitación de fases neoformadas.

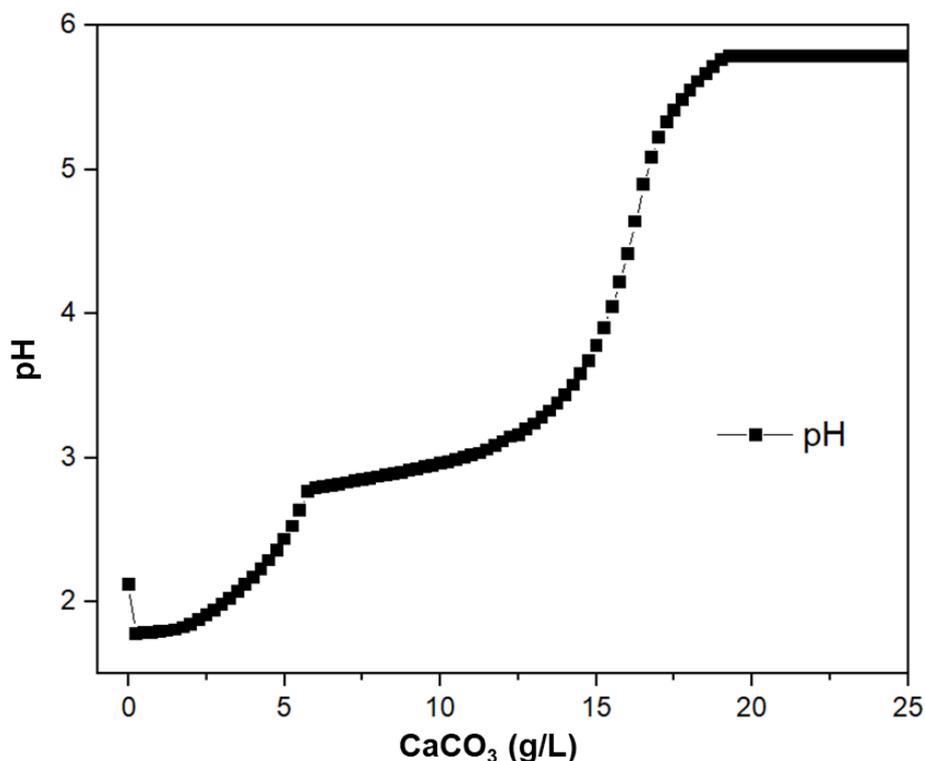


Figura 24. Evolución del pH del lixiviado de fosfoyeso durante la adición controlada de 25.0 g/L de calcita (CaCO₃).

Los aniones (Figura 25a) tienen un comportamiento muy similar al de los tratamientos anteriores. El fosfato en solución sigue una tendencia inicial de estabilidad, permaneciendo constante hasta que se han añadido aproximadamente 6 g de reactivo en un litro de la muestra de lixiviado, momento donde comienza a sufrir un descenso en su concentración hasta ser retenido en un 100%. Para una mejor comprensión del comportamiento de las concentraciones durante el experimento se presenta de igual modo el gráfico asociado al estado de saturación de las ocho fases sobresaturadas para este tratamiento (apatito, strengita, hopeíta, yeso, fluorita, criolita, akaganeíta y diásporo) (Figura 26). Las diferentes ecuaciones de precipitación de estas fases pueden ser vistas en la Tabla 3.

De igual manera que ocurre en los tratamientos anteriores, la eliminación de fosfato es consecuente con la sobresaturación de fases minerales fosfatadas. En este tratamiento, al aplicar un reactivo rico en calcio se verá condicionada de forma preferente la precipitación de apatito partiendo de la misma premisa del experimento con portlandita. A pesar de que desde los primeros pasos la solución se sobresatura en strengita (Figura 26), la precipitación de esta fase no implica una fuerte retención de la concentración de este anión. Sin embargo, cuando se relaciona el gráfico de concentración con el de saturación se evidencia que la disminución acentuada en los valores de concentración de fosfato corresponde con el comienzo de la precipitación de apatito y de hopeíta que se encargan de eliminar completamente este anión de la muestra.

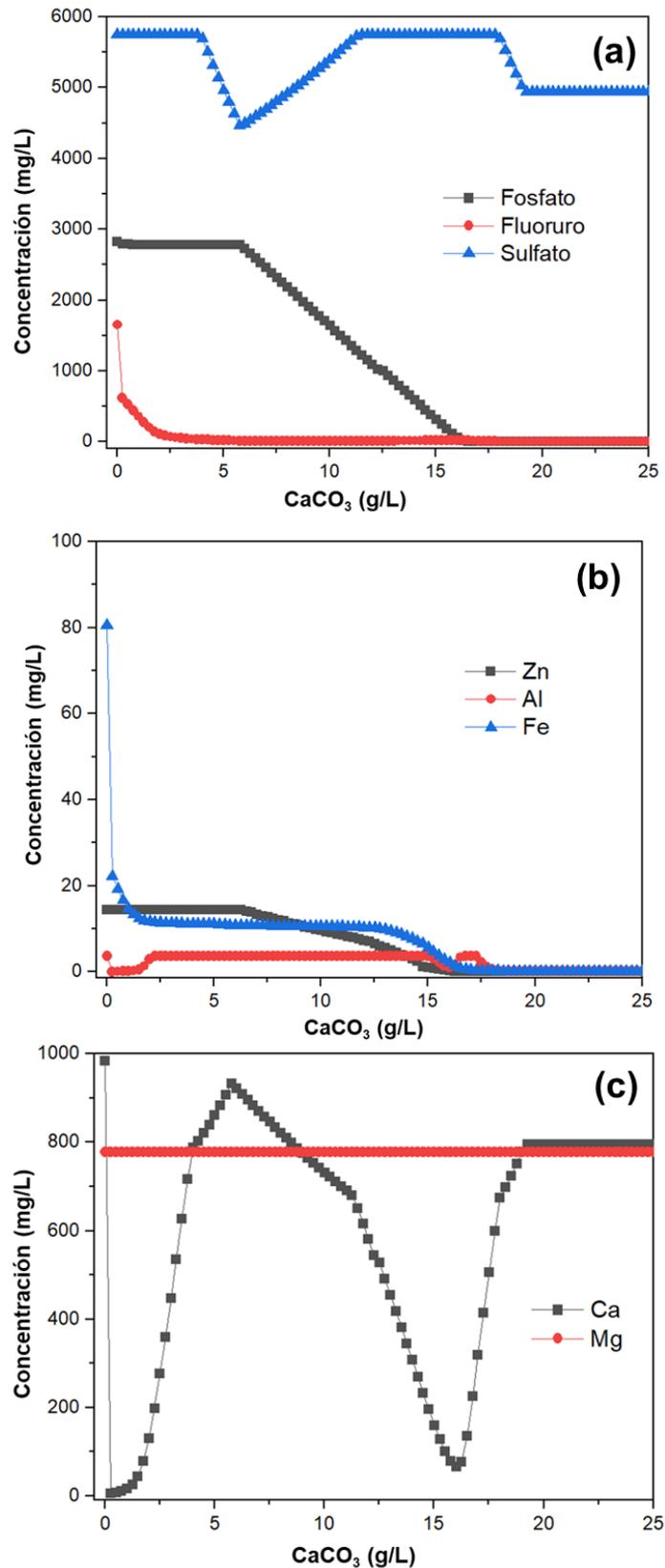


Figura 25. Comportamiento de la concentración de fosfato, fluoruro y sulfato (a), zinc, hierro y aluminio (b) y, calcio y magnesio (c), disueltos en el lixiviado de fosfoyesos, durante la adición controlada de calcita (CaCO_3).

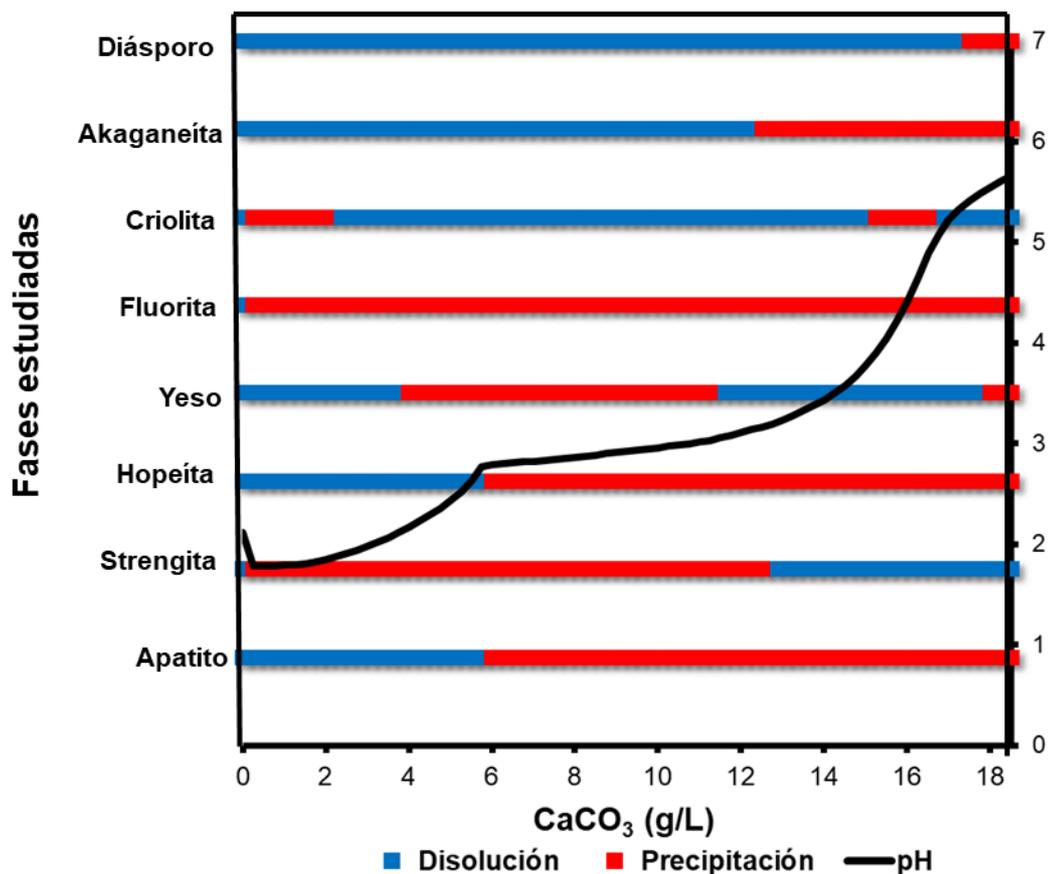


Figura 26. Evolución del estado de saturación de los minerales que podrían estar controlando la solubilidad de los principales contaminantes durante la adición de calcita (CaCO_3).

La adición controlada de carbonato de calcio unido a la disponibilidad de fluoruro del lixiviado favorece la precipitación de fluorita desde el inicio de la interacción. La sobresaturación a lo largo de todo el tratamiento de esta fase inmoviliza el 99.7% de la concentración de este anión. En cuanto a las fluctuaciones experimentadas por la concentración de sulfato, se comprueba la relación directa que existe con la precipitación de yeso en dos momentos del tratamiento. El sulfato disuelto al igual que en los tratamientos anteriores no muestra porcentajes de eliminación elevados (13.9%) pero sin lugar a dudas los tratamientos a base de reactivos cálcicos, logran una mayor inmovilización de este anión que el realizado con el reactivo magnésico.

Al valorar el comportamiento de la concentración de los metales a lo largo de este tratamiento (Figura 25b), se observó una evolución decreciente en la concentración del hierro desde los primeros pasos de la reacción. El nivel de retención de este metal es de un 99.8% de su concentración total, lo cual puede estar relacionado con la sobresaturación de la muestra en strengita y akaganeíta. La concentración de aluminio presente en la solución muestra un comportamiento heterogéneo durante el tratamiento, pudiéndose observar periodos donde es retenido totalmente e intervalos donde la concentración aumenta hasta mostrar valores similares a los iniciales. Este

comportamiento podría ser explicado debido a los estados de saturación de fases como la criolita y el diásporo (Figura 26). El zinc durante el tratamiento expone un comportamiento similar a las concentraciones de fosfato con una variación decreciente que es coincidente a la formación de hopeíta logrando una retención cercana al 100 % en la muestra.

Debido a la composición del reactivo adicionado, la solución tiene un aporte constante de calcio durante el tratamiento, por lo que los descensos observados en la concentración de calcio (Figura 25c) podrían estar determinados por los períodos donde podría estar ocurriendo principalmente la precipitación de fluorita y apatito (Figura 26). El magnesio por su parte tiene un comportamiento diferente, durante el tratamiento su concentración permanece constante debido a que la disolución no está sobresaturada en ninguna fase mineral que pueda controlar su movilidad.

Para este tratamiento se seleccionó también un criterio que permitiera optimizar la concentración de reactivo a utilizar y para ello se analizó la evolución de cada una de las concentraciones y los porcentajes de eliminación de contaminantes que logra el tratamiento. De esta manera, el punto de condición óptima del tratamiento seleccionado corresponde a la adición de 19.2 g/L de reactivo (Tabla 6).

Tabla 6. Concentraciones de los diferentes aniones y cationes durante el experimento con calcita (CaCO_3) para las condiciones óptimas definidas.

Condiciones óptimas: 19.2 g/L de reactivo y pH= 5.78				
Elemento	Concentración Inicial	Concentración puntual	Concentración retenida	Eliminación (%)
Fosfato	2823	0.00	2823	100
Fluoruro	1654	4.85	1649	99.7
Sulfato	5746	4942	804	14.0
Zn	14.5	0.09	14.4	99.4
Al	3.64	0.10	3.54	97.4
Fe	80.5	0.14	80.4	99.8

3.2.4. Otros contaminantes

Como se comentó anteriormente, la modelización termodinámica solo incluye Fe, Al y Zn como elementos contaminantes ya que el control de la movilidad de estos metales puede verse afectado por la potencial precipitación de minerales que sí están incluidos en la base de datos de PHREEQC. Otros elementos contaminantes como As, Cr, Cu o U no están incluidos dentro de la base de datos en fases minerales que puedan potencialmente precipitar y por tanto termodinamicamente no es posible predecir qué ocurre con estos elementos durante la simulación. Sin embargo, en esta sección de Resultados y Discusión, se incluyen algunos resultados bibliográficos que pueden arrojar luz sobre el comportamiento de estos contaminantes durante la adición alcalina.

Con anterioridad, se ha descrito como la precipitación de minerales fosfatados limita la solubilidad de los contaminantes por procesos de coprecipitación y/o adsorción (Millán-Becerro et al., 2019). Esos procesos afectan tanto a aquellos metales descritos en la modelización como al resto de contaminantes no incluidos. Según los cálculos de PHREEQC, el fósforo puede presentarse como PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} o H_2PO_4^- según el pH, siendo su forma oxidada el principal estado de oxidación en sistemas naturales. Entre pH 4 y 6, H_2PO_4^- es la especie dominante; HPO_4^{2-} domina el rango de pH cercano a la neutralidad; y PO_4^{3-} es más estable en condiciones alcalinas. Por tanto, la precipitación de fosfato se produce obviamente en asociación de estas especies de fósforo aniónico con cationes metálicos tales como Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, U y Zn. En el caso del As, el comportamiento de este contaminante es ligeramente distinto al del resto de metales según los datos previos existentes en la literatura. La distribución de especies de arsénico en forma de oxianiones es idéntica a la del fósforo. Es ampliamente conocido que tanto el fosfato como el arseniato son químicamente similares y que, por tanto, pueden competir por los mismos sitios de unión en las fases precipitadas (Manning y Goldberg, 1996; Zeng et al., 2008).

Con esta información en mente, Millán-Becerro et al. (2020) recientemente demostraron experimentalmente por medio de ensayos de tratamiento alcalino en columnas que un exceso en la concentración de Ca puede causar la sobresaturación en apatito en este tipo de lixiviados (sobre la de otros minerales fosfatados) y que la precipitación real de apatito también retiene otros contaminantes de la solución. De hecho, estos autores sugieren que la contribución de los procesos de coprecipitación y adsorción en la eliminación de contaminantes en solución durante la adición alcalina sería directamente proporcional a la sobresaturación de apatito y, por tanto, a la efectividad del tratamiento. Así, el exceso de Ca (aportado por el reactivo) sobre los metales y la sobresaturación de las soluciones en apatito indican que la precipitación de este mineral podría ser el principal mecanismo responsable de la eliminación de los contaminantes tales como Al, As, Cr, Cu, Fe, U y Zn (Figura 27).

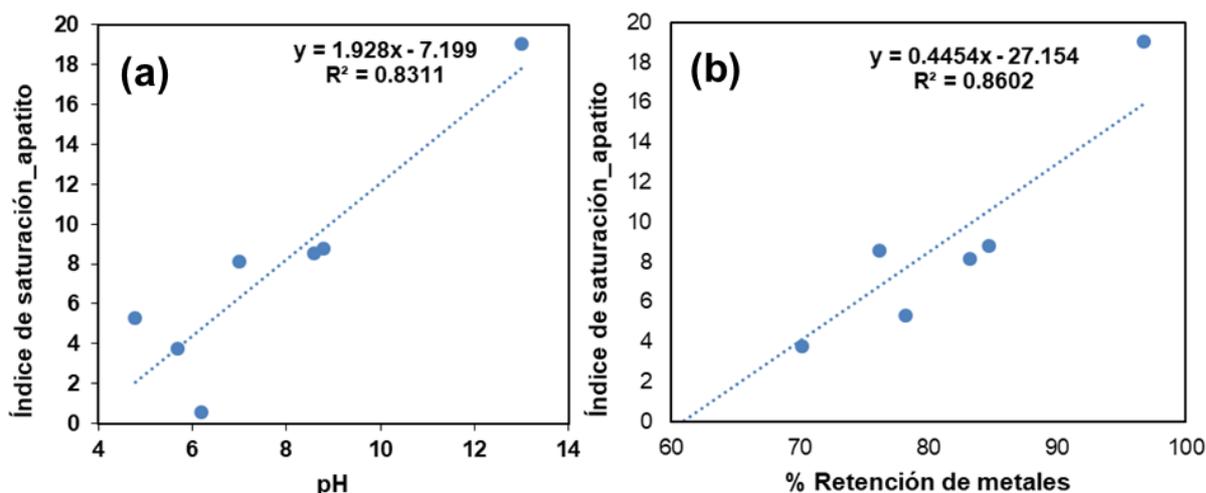


Figura 27. Representación del índice de saturación del apatito frente al pH (a) y frente al porcentaje de retención de metales (promedio de As, Cr, Cu y U) (b) en los experimentos de Millán-Becerro et al. (2020).

Dado que el comportamiento entre el índice de saturación vs. el pH del tratamiento (Figura 27a) y entre el índice de saturación vs. el porcentaje de eliminación de metales (Figura 27b) es lineal, a partir de la recta de mejor ajuste obtenida en los gráficos es posible calcular cual sería el porcentaje de retención de los contaminantes no incluidos en la simulación, es decir, As, Cr, Cu o U. De acuerdo con esto, los resultados indican que los porcentajes de eliminación de estos contaminantes alcanzarían valores de 86.8 %, 81.4 % y 69.8% en las simulaciones con portlandita, magnesia y calcita, respectivamente. Se considera por extensión que el comportamiento de la precipitación de $Mg_3(PO_4)_2$ es similar al del apatito en el caso del experimento con magnesia, donde la adición de Mg es superior a la concentración inicial de Ca en solución.

3.3. Implicaciones económicas

Los tratamientos planteados para los lixiviados de la balsa de fosfoyesos de Huelva adquieren una importante connotación al suponer una solución a las salidas de borde que implican un problema medioambiental heredado de la deposición de fosfoyesos sobre una zona de marismas. Para brindar una estimación de la cantidad de aditivo alcalino necesario para lograr una solución a escala real para las concentraciones de contaminantes que se incorporan al Estuario de Huelva, fue necesario analizar los resultados logrados durante el tratamiento con los diferentes reactivos con el fin de seleccionar el más efectivo de acuerdo con las condiciones óptimas definidas para cada simulación.

El tratamiento con portlandita ($Ca(OH)_2$) logra porcentajes de eliminación del 100% para fosfatos, zinc y hierro, 99% para fluoruros y aluminio y del orden del 90 % para el resto de los elementos minoritarios. Con el consumo de 13.1 g de reactivo por litro

de muestra a tratar se consigue erradicar en gran medida la acidez del lixiviado elevando el pH de 2.12 a 9.70 (Tabla 4). Durante el tratamiento con magnesia (MgO), a pesar de que la cantidad de reactivo necesario en las condiciones óptimas establecidas es menor (7.56 g por litro de muestra), los porcentajes de eliminación de metales mayoritarios y trazas son ligeramente inferiores con respecto al tratamiento anterior, al igual que el pH alcanzado por la muestra tratada (Tabla 5). Por último, el tratamiento con calcita (CaCO₃) es el que mayor cantidad de reactivo requiere de los tres tratamientos para el momento en que alcanza la retención de contaminantes más favorable (19.2 g por litro de muestra), sin embargo, el pH alcanzado por la muestra tratada, así como los porcentajes de inmovilización de contaminantes mayoritarios y trazas, muestran resultados menos favorables que en el resto de los tratamientos (Tabla 6). Para una mejor selección del tratamiento óptimo se analizaron los datos publicados por la Red Internacional para la Prevención de Ácidos (INAP, 2019) que permiten conocer los precios de estos materiales alcalinos en el mercado (Tabla 7).

Tabla 7. Eficiencia y precios de los reactivos alcalinos utilizados según (INAP, 2019).

Compuesto/Material alcalino	Eficiencia de neutralización (%)	Costo relativo (\$ / tonelada a granel)
Calcita, CaCO ₃	30 - 50	10-15
Portlandita, Ca(OH) ₂	90	60-100
Magnesia, MgO	90	600-700

Como se observa en la Tabla 7, a pesar de que la calcita es de los tres reactivos el más económico, la eficacia que logra no es suficiente en comparación con la del resto de los reactivos, tal como se ha constatado con la simulación. La magnesia por su parte, a pesar de que registra un nivel de eficiencia similar al de la portlandita, tiene costos muy superiores. Partiendo de esta información y del análisis detallado del comportamiento de las concentraciones de los diferentes elementos de la muestra de lixiviado de borde durante el estudio, no cabe dudas que el reactivo más eficiente es la portlandita debido a la relación costo/beneficio que ofrece.

Este análisis es concordante con los resultados obtenidos por Millán Becerro et al. (2019, 2020) que plantearon estudios similares a escala de laboratorio para el tratamiento de los lixiviados ácidos provenientes de las salidas de borde de la balsa de fosfoyeso de Huelva. Dichos estudios concluyen en la eficacia de los tratamientos que utilizan Ca(OH)₂ como aditivo alcalino. Por otra parte, algunos estudios previos han cuantificado la descarga de salidas de borde procedente de la balsa de fosfoyeso de Huelva en un valor aproximado de 335 000 m³/año al estuario (Pérez-López et al., 2016). Partiendo de esta información, se necesitarían 1052 toneladas de Ca(OH)₂ para el tratamiento a escala real. A partir del rango de precios para este reactivo, el costo del aditivo alcalino para el tratamiento podría valorarse entre 52,107 € y 86,845 € al año dependiendo del precio en el momento del tratamiento.

Este valor corresponde unicamente al presupuesto que pudiera destinarse para la compra de reactivos puesto que los cálculos estimados para un sistema de tratamiento a escala general involucran otros gastos que han sido expuestos en estudios anteriores (Millán-Becerro et al., 2019).

4. CONCLUSIONES

Este estudio se centra en la optimización de un sistema de tratamiento para los lixiviados ácidos y altamente contaminantes que la balsa de fosfoyesos de Huelva (SO de España) descarga en un entorno estuarino a pesar de la existencia de acciones de restauración. Partiendo de un modelo termodinámico computacional con el código PHREEQC basado en el equilibrio de reacciones químicas, la adición de una sustancia alcalina (portlandita, magnesia o calcita) a un lixiviado ácido de la balsa de fosfoyeso permitiría una mejora en la calidad química del agua.

El tratamiento podría cumplir todas las expectativas necesarias por las siguientes razones:

1. La adición controlada del reactivo alcalino provoca una elevación de pH desde valores de 2.12 a valores de 9.70, 8.45 y 5.78 para el tratamiento con portlandita, magnesia y calcita en el momento en el que se alcanzan las condiciones óptimas para 13.1, 7.56 y 19.2 g/L de reactivo, respectivamente.
2. El aumento de pH conlleva la precipitación de fases minerales que se encargan de la retención de los contaminantes en solución. De hecho, la precipitación de minerales de fosfatos fue el principal mecanismo responsable de la eliminación de contaminantes en solución.
3. De los tres reactivos utilizados, la portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) es el que mejores resultados ofrece para el tratamiento de los lixiviados contaminantes de la balsa de fosfoyesos, no solo porque logra elevar el pH a valores superiores que el resto de los reactivos, sino porque consigue porcentajes de eliminación del 100% para fosfatos, hierro y zinc, 99% para fluoruros y aluminio, y alrededor del 90% para otros contaminantes minoritarios.
4. Por el contrario, el tratamiento no es eficaz para la eliminación de sulfatos, cuyas concentraciones parecen no verse significativamente afectadas por el aumento de pH. Sin embargo, este anión no resulta un problema ambiental debido a sus elevadas concentraciones en el agua de mar.
5. A partir de la relación costo beneficio positiva que ofrece el uso de portlandita, el trabajo incluye una valoración económica como estimación a la hora de diseñar un tratamiento a escala real. El coste de aditivo a emplear para el tratamiento de la producción anual de lixiviados se estima entre 52,107 € y 86,845 € dependiendo del precio en el mercado.
6. La modelización geoquímica realizada por el código PHREEQC permitió simular el comportamiento de la reacción ante la adición alcalina y los

resultados arrojados tienen alto grado de similitud con algunos datos experimentales obtenidos a escala de laboratorio, por lo que resulta una buena herramienta de estimación.

7. Este estudio contribuiría al diseño de un tratamiento efectivo y sostenible de los lixiviados procedentes de la industria fertilizante como medida de remediación no solo local sino también aplicable a cualquier industria de fertilizantes a nivel mundial.

5. BIBLIOGRAFÍA

Allison, J., Brown, D., y Novo-Gradac, K. (1991). MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems: version 3.0 user's manual. Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, US.

Ayora, C., Caraballo, M., Macias, F., Rötting, T., Carrera, J., y Nieto, J.-M. (2013). Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt: 2. Lessons learned from recent passive remediation experiences. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(11), 7837-7853.

Becker, P., y Duthoit, M. (1989). *Phosphates and phosphoric acid : raw materials, technology, and economics of the wet process*. New York: Marcel Dekker.

BOE. (2020). Resolución de 23 de septiembre de 2020, de la Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental, por la que se formula declaración de impacto ambiental del proyecto «Clausura de las balsas de fosfoyesos en el término municipal de Huelva. Boletín Oficial del Estado, 263, 84443-84474.

Bolívar, J. P., García-Tenorio, R., Mas, J. L., y Vaca, F. (2002). Radioactive impact in sediments from an estuarine system affected by industrial wastes releases. *Environment International*, 27(8), 639–645.

Cárdenas-Escudero, C., Morales-Florez, V., Pérez-López, R., Santos, A., y Esquivias, L. (2011). Procedure to use phosphogypsum industrial waste for mineral CO2 sequestration. *Journal of Hazardous Materials*, 196, 431-500.

Fertiberia SA. (2020). Restore 2030. Recuperado el 01 de 02 de 2021, de Restore 2030: <https://restore2030.com>

Freeze, R., y Cherry, J. (1979). *Groundwater*. Prentice-Hall.

Guerrero, J. L., Gutiérrez-Álvarez, I., Mosqueda, F., Olías, M., García-Tenorio, R., y Bolívar, J. (2019). Pollution evaluation on the salt-marshes under the phosphogypsum stacks of Huelva due to deep leachates. *Chemosphere*, 230, 219-229.

Huelva Ya. (22 de octubre de 2020). Fertiberia presenta su proyecto para restaurar los fosfoyesos. Huelva Ya.

INAP, (2019). INAP (The International Network for Acid Prevention). Recuperado el 8 de marzo de 2021, de Drainage treatment.: http://www.gardguide.com/index.php?title=Chapter_7.

Lottermoser, B. G. (2010). *Mine Wastes Characterization. Treatment and Environmental Impacts* (3 ed.). New York: Springer.

Macías, F., Cruz-Hernández, P., Carrero-Romero, S., y Nieto, J. (2017). Estudio de la movilidad de contaminantes del depósito de fosfoyesos de Huelva. *Geogaceta*, 62, 107-110.

Manning, B., y Goldberg, S. (1996). Modeling Competitive Adsorption of Arsenate with Phosphate and Molybdate on Oxide Minerals. *Soil Science Society of America Journal*, 60(1), 121-131.

Millán-Becerro, R., Cánovas, C. R., Pérez-López, R., y Macías, F. (2019). Aplicación de la tecnología Sustrato Alcalino Disperso (DAS) para tratar los lixiviados ácidos de la balsa de fosfoyesos de Huelva. *Macla*, 24, 83-84.

Millán-Becerro, R., Pérez-López, R., Macías, F., Cánovas, C. R., Papaslioti, E. M., y Basallote, M. D. (2019). Assessment of metals mobility during the alkaline treatment of highly acid phosphogypsum leachates. *Science of The Total Environment*, 660, 395-405.

Millán-Becerro, R., Pérez-López, R., Macías, F., y Cánovas, C. R. (2020). Design and optimization of sustainable passive treatment systems for phosphogypsum leachates in an orphan disposal site. *Journal of Environmental Management*, 275, 111251.

Nordstrom, D., y Wilde, F. (1998). Chapter A6. Section 6.5. Reduction-Oxidation Potential (Electrode Method). *National Field Manual for the Collection of Water Quality Data.*, 9.

OSPAR. (2002). *Discharges of Radioactive Substances Into the Maritime Area by Nonnuclear Industry*. London: OSPAR Commission.

OSPAR. (2007). *PARCOM Recommendation 91/4 on Radioactive Discharges: Spanish Implementation*. London.: OSPAR Commission.

Parkhurst, D., y Appelo, C. (2005). *PHREEQC-2 version 2.12: a hydrochemical transport model*.

Pérez-López, R., Carrero, S., Cruz-Hernández, P., Asta, M. P., Macías, F., Cánovas, C. R., y Nieto, J. M. (2018). Sulfate reduction processes in salt marshes affected by phosphogypsum: Geochemical influences on contaminant mobility. *Journal of Hazardous Materials*, 30, 154-161.

Pérez-López, R., Castillo, J., M. Sarmiento, A., y Nieto, J. M. (2011). Assessment of phosphogypsum impact on the salt-marshes of the Tinto river (SW Spain): Role of natural attenuation processes. *Marine Pollution Bulletin*, 62(12), 2787-2796.

Pérez-López, R., Castillo, J., Quispe, D., y Nieto, J. (2010). Neutralization of acid mine drainage using the final product from CO₂ emissions capture with alkaline paper mill waste. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1), 762-772.

Pérez-López, R., Macías, F., Ruíz-Cánovas, C., Sarmiento, A., y Pérez-Moreno, S. (2016). Pollutant flows from a phosphogypsum disposal area to an estuarine environment: An insight from geochemical signatures. *Science of The Total Environment*, 553, 42-51.

Pérez-López, R., Nieto, J. M., D. de la Rosa, J., y Bolívar, J. P. (2015). Environmental tracers for elucidating the weathering process in a phosphogypsum disposal site: Implications for restoration. *Journal of Hydrology*, 529(3), 1313-1323.

Pérez-López, R., Nieto, J., López-Coto, I., Aguado, J., Bolívar, J., y Santisteban, M. (2010). Dynamics of contaminants in phosphogypsum of the fertilizer industry of Huelva (SW Spain): From phosphate rock ore to the environment. *Applied Geochemistry*, 25, 705–715.

Ruiz-Fuentes, M. (2008). El tratamiento jurídico de los suelos contaminados en las Marismas del río Tinto. Huelva, Huelva, España: Universidad Carlos III de Madrid.

Rutherford, P., Dudas, M., y Samek, R. (1994). Environmental impacts of phosphogypsum. *Science of The Total Environment*, 149, 1-38.

Tayibi, H., Choura, M., López, F., y Alguacil, F. (2009). Environmental impact and management of phosphogypsum. *Journal Environmental Management*, 90, 2377-2368.

Villa-Alfageme, M., Mosqueda, F., Hurtado, S., Mantero, J., Manjón, G., Periañez, R., Vaca-Galán, F. y García-Tenorio, R. (2009). Contamination and restoration of an estuary affected by phosphogypsum releases. *Science of The Total Environment*, 408, 69-77.

Zeng, H., Fisher, B., y Giammar, D. (2008). Individual and Competitive Adsorption of Arsenate and Phosphate To a High-Surface-Area Iron Oxide-Based Sorbent. *Environmental Science & Technology*, 42(1), 147-152.

6. ANEXOS

Anexo 1. Ejemplo de los datos obtenidos de PHREEQC en el archivo de salida durante la simulación con 10.0 g de MgO, reacción en cien pasos (continúa).

step	MgO (g/L)	pH	Fosfato (mg/L)	Fluoruro (mg/L)	Sulfato (mg/L)	Fe (mg/L)	Al (mg/L)	Zn (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mol/L)
0	0	2.12	2.82E+03	1.65E+03	5.75E+03	8.05E+01	3.64E+00	1.45E+01	9.83E+02	7.78E+02
1	0.1008	1.80011	2.79E+03	6.64E+02	5.75E+03	2.82E+01	2.78E-02	1.45E+01	5.16E+00	8.16E+02
2	0.2016	1.82317	2.79E+03	6.15E+02	5.75E+03	2.62E+01	2.92E-02	1.45E+01	5.39E+00	8.54E+02
3	0.3024	1.84777	2.79E+03	5.69E+02	5.75E+03	2.45E+01	3.07E-02	1.45E+01	5.62E+00	8.93E+02
4	0.4032	1.87405	2.79E+03	5.24E+02	5.75E+03	2.29E+01	3.23E-02	1.45E+01	5.87E+00	9.33E+02
5	0.504	1.90212	2.79E+03	4.83E+02	5.75E+03	2.16E+01	3.38E-02	1.45E+01	6.12E+00	9.75E+02
6	0.6048	1.93213	2.79E+03	4.43E+02	5.74E+03	2.05E+01	3.55E-02	1.45E+01	6.38E+00	1.02E+03
7	0.7056	1.96428	2.79E+03	4.06E+02	5.74E+03	1.96E+01	3.71E-02	1.45E+01	6.64E+00	1.06E+03
8	0.8064	1.99878	2.79E+03	3.71E+02	5.74E+03	1.88E+01	3.88E-02	1.45E+01	6.91E+00	1.11E+03
9	0.9072	2.0359	2.79E+03	3.37E+02	5.74E+03	1.81E+01	4.05E-02	1.45E+01	7.18E+00	1.16E+03
10	1.008	2.07597	2.79E+03	3.06E+02	5.74E+03	1.76E+01	4.23E-02	1.45E+01	7.46E+00	1.21E+03
11	1.1088	2.11941	2.79E+03	2.77E+02	5.74E+03	1.71E+01	4.40E-02	1.45E+01	7.75E+00	1.26E+03
12	1.2096	2.16679	2.79E+03	2.49E+02	5.74E+03	1.68E+01	4.58E-02	1.45E+01	8.04E+00	1.31E+03

Anexo 1. Ejemplo de los datos obtenidos de PHREEQC en el archivo de salida durante la simulación con 10.0 g de MgO, reacción en cien pasos (continuación).

step	MgO (g/L)	pH	Fosfato (mg/L)	Fluoruro (mg/L)	Sulfato (mg/L)	Fe (mg/L)	Al (mg/L)	Zn (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mol/L)
13	1.3104	2.21883	2.79E+03	2.23E+02	5.74E+03	1.65E+01	4.76E-02	1.45E+01	8.33E+00	1.36E+03
14	1.4112	2.27654	2.79E+03	1.99E+02	5.74E+03	1.62E+01	4.94E-02	1.45E+01	8.62E+00	1.41E+03
15	1.512	2.34131	2.79E+03	1.76E+02	5.74E+03	1.60E+01	5.12E-02	1.45E+01	8.92E+00	1.47E+03
16	1.6128	2.41522	2.79E+03	1.54E+02	5.74E+03	1.59E+01	5.30E-02	1.45E+01	9.22E+00	1.52E+03
17	1.7136	2.50148	2.79E+03	1.34E+02	5.74E+03	1.57E+01	5.48E-02	1.45E+01	9.52E+00	1.58E+03
18	1.8144	2.60547	2.79E+03	1.16E+02	5.74E+03	1.56E+01	5.66E-02	1.45E+01	9.82E+00	1.63E+03
19	1.9152	2.73718	2.79E+03	9.80E+01	5.74E+03	1.53E+01	5.84E-02	1.45E+01	1.01E+01	1.69E+03
20	2.016	2.91866	2.78E+03	8.16E+01	5.74E+03	1.49E+01	6.01E-02	1.45E+01	1.04E+01	1.75E+03
21	2.1168	3.21601	2.78E+03	6.64E+01	5.74E+03	1.37E+01	6.19E-02	1.45E+01	1.07E+01	1.81E+03
22	2.2176	3.82136	2.82E+03	5.50E+01	5.74E+03	1.03E+01	6.35E-02	1.45E+01	1.10E+01	1.87E+03
23	2.3184	4.25545	2.76E+03	5.25E+01	5.74E+03	6.80E+00	6.38E-02	1.45E+01	1.11E+01	1.87E+03
24	2.4192	4.26454	2.67E+03	5.24E+01	5.74E+03	6.72E+00	6.31E-02	1.45E+01	1.09E+01	1.83E+03
25	2.52	4.27392	2.59E+03	5.24E+01	5.74E+03	6.64E+00	6.24E-02	1.45E+01	1.08E+01	1.80E+03
26	2.6208	4.2836	2.50E+03	5.24E+01	5.74E+03	6.55E+00	6.17E-02	1.45E+01	1.06E+01	1.76E+03
27	2.7216	4.29362	4.26997	2.41E+03	5.23E+01	5.74E+03	6.47E+00	6.10E-02	1.45E+01	1.05E+01

Anexo 1. Ejemplo de los datos obtenidos de PHREEQC en el archivo de salida durante la simulación con 10.0 g de MgO, reacción en cien pasos (continuación).

step	MgO (g/L)	pH	Fosfato (mg/L)	Fluoruro (mg/L)	Sulfato (mg/L)	Fe (mg/L)	Al (mg/L)	Zn (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mol/L)
28	2.8224	4.30398	4.23937	2.32E+03	5.23E+01	5.74E+03	6.38E+00	6.03E-02	1.45E+01	1.03E+01
29	2.9232	4.31471	4.20782	2.24E+03	5.23E+01	5.74E+03	6.29E+00	5.96E-02	1.45E+01	1.02E+01
30	3.024	4.32585	4.17527	2.15E+03	5.22E+01	5.74E+03	6.19E+00	5.88E-02	1.45E+01	1.00E+01
31	3.1248	4.33742	4.14166	2.06E+03	5.22E+01	5.74E+03	6.10E+00	5.81E-02	1.45E+01	9.86E+00
32	3.2256	4.99219	2.70802	2.03E+03	5.12E+01	5.74E+03	2.80E+00	6.06E-02	1.45E+01	1.68E+00
33	3.3264	5.32352	2.00126	2.02E+03	5.10E+01	5.74E+03	1.81E+00	6.39E-02	1.02E+01	7.04E-01
34	3.4272	5.52612	1.54727	2.01E+03	5.10E+01	5.74E+03	1.45E+00	6.73E-02	5.76E+00	4.22E-01
35	3.528	5.67787	1.19249	2.00E+03	5.09E+01	5.74E+03	1.27E+00	7.07E-02	3.80E+00	2.92E-01
36	3.6288	5.80187	0.892912	1.99E+03	5.09E+01	5.74E+03	1.17E+00	7.43E-02	2.74E+00	2.18E-01
37	3.7296	5.909	0.626955	1.98E+03	5.10E+01	5.74E+03	1.10E+00	7.79E-02	2.08E+00	1.72E-01
38	3.8304	6.00525	0.382725	1.97E+03	5.10E+01	5.74E+03	1.05E+00	8.16E-02	1.64E+00	1.39E-01
39	3.9312	6.09433	0.152757	1.96E+03	5.11E+01	5.74E+03	1.02E+00	8.54E-02	1.33E+00	1.15E-01
40	4.032	6.17879	-0.0682048	1.95E+03	5.11E+01	5.74E+03	1.00E+00	8.93E-02	1.10E+00	9.72E-02
41	4.1328	6.26054	-0.284288	1.94E+03	5.12E+01	5.74E+03	9.85E-01	9.32E-02	9.15E-01	8.28E-02
42	4.2336	6.32226	-0.450741	1.90E+03	5.13E+01	5.74E+03	9.76E-01	9.59E-02	8.08E-01	7.41E-02

Anexo 1. Ejemplo de los datos obtenidos de PHREEQC en el archivo de salida durante la simulación con 10.0 g de MgO, reacción en cien pasos (continuación).

step	MgO (g/L)	pH	Fosfato (mg/L)	Fluoruro (mg/L)	Sulfato (mg/L)	Fe (mg/L)	Al (mg/L)	Zn (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mol/L)
43	4.3344	6.33729	-0.498522	1.81E+03	5.12E+01	5.74E+03	9.72E-01	9.51E-02	8.07E-01	7.33E-02
44	4.4352	6.35308	-0.5486	1.73E+03	5.12E+01	5.74E+03	9.69E-01	9.43E-02	8.05E-01	7.26E-02
45	4.536	6.3697	-0.601195	1.64E+03	5.12E+01	5.74E+03	9.66E-01	9.36E-02	8.04E-01	7.19E-02
46	4.6368	6.38726	-0.656559	1.55E+03	5.11E+01	5.74E+03	9.63E-01	9.28E-02	8.03E-01	7.11E-02
47	4.7376	6.40585	-0.714987	1.47E+03	5.11E+01	5.74E+03	9.61E-01	9.20E-02	8.01E-01	7.04E-02
48	4.8384	6.42561	-0.776826	1.38E+03	5.11E+01	5.74E+03	9.58E-01	9.12E-02	8.01E-01	6.97E-02
49	4.9392	6.44669	-0.842491	1.29E+03	5.10E+01	5.74E+03	9.56E-01	9.05E-02	8.00E-01	6.90E-02
50	5.04	6.46926	-0.912478	1.20E+03	5.10E+01	5.74E+03	9.54E-01	8.97E-02	7.99E-01	6.83E-02
51	5.1408	6.49357	-0.987394	1.12E+03	5.10E+01	5.74E+03	9.52E-01	8.89E-02	7.99E-01	6.76E-02
52	5.2416	6.51987	-1.06799	1.03E+03	5.09E+01	5.74E+03	9.50E-01	8.81E-02	7.99E-01	6.69E-02
53	5.3424	6.54853	-1.15519	9.46E+02	5.09E+01	5.74E+03	9.48E-01	8.73E-02	7.99E-01	6.62E-02
54	5.4432	6.57998	-1.25027	8.61E+02	5.09E+01	5.74E+03	9.47E-01	8.66E-02	8.00E-01	6.55E-02
55	5.544	6.61481	-1.35462	7.76E+02	5.08E+01	5.74E+03	9.45E-01	8.58E-02	8.02E-01	6.48E-02
56	5.6448	6.65381	-1.47046	6.91E+02	5.08E+01	5.73E+03	9.44E-01	8.51E-02	8.04E-01	6.42E-02
57	5.7456	6.695	-1.59138	6.14E+02	5.08E+01	5.73E+03	9.43E-01	7.68E-02	8.05E-01	6.35E-02

Anexo 1. Ejemplo de los datos obtenidos de PHREEQC en el archivo de salida durante la simulación con 10.0 g de MgO, reacción en cien pasos (continuación).

step	MgO (g/L)	pH	Fosfato (mg/L)	Fluoruro (mg/L)	Sulfato (mg/L)	Fe (mg/L)	Al (mg/L)	Zn (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mol/L)
58	5.8464	6.74536	-1.73829	5.30E+02	5.07E+01	5.73E+03	9.42E-01	5.47E-02	8.10E-01	6.29E-02
59	5.9472	6.80455	-1.90919	4.47E+02	5.06E+01	5.73E+03	9.41E-01	3.66E-02	8.16E-01	6.23E-02
60	6.048	6.87607	-2.11342	3.66E+02	5.06E+01	5.73E+03	9.40E-01	2.25E-02	8.25E-01	6.18E-02
61	6.1488	6.96585	-2.36689	2.86E+02	5.05E+01	5.73E+03	9.40E-01	1.22E-02	8.39E-01	6.13E-02
62	6.2496	7.08503	-2.69944	2.07E+02	5.05E+01	5.73E+03	9.39E-01	5.42E-03	8.61E-01	6.09E-02
63	6.3504	7.25778	-3.13663	1.33E+02	5.05E+01	5.73E+03	8.57E-01	1.73E-03	9.05E-01	6.07E-02
64	6.4512	7.54353	-3.4914	6.53E+01	5.05E+01	5.73E+03	3.21E-01	4.34E-04	1.02E+00	6.09E-02
65	6.552	7.8402	-3.81426	3.16E+01	5.04E+01	5.73E+03	1.06E-01	4.40E-04	1.22E+00	6.10E-02
66	6.6528	7.87972	-3.85377	2.96E+01	5.04E+01	5.73E+03	8.94E-02	4.72E-04	1.20E+00	5.91E-02
67	6.7536	7.92204	-3.89601	2.75E+01	5.03E+01	5.73E+03	7.50E-02	5.13E-04	1.17E+00	5.72E-02
68	6.8544	7.96757	-3.94143	2.55E+01	5.02E+01	5.73E+03	6.20E-02	5.62E-04	1.15E+00	5.53E-02
69	6.9552	8.01684	-3.99053	2.34E+01	5.02E+01	5.73E+03	5.06E-02	6.24E-04	1.12E+00	5.34E-02
70	7.056	8.0705	-4.044	2.13E+01	5.01E+01	5.73E+03	4.05E-02	7.01E-04	1.10E+00	5.15E-02
71	7.1568	8.12944	-4.10272	1.92E+01	5.01E+01	5.73E+03	3.18E-02	7.99E-04	1.08E+00	4.95E-02
72	7.2576	8.19483	-4.16786	1.71E+01	5.01E+01	5.73E+03	2.43E-02	9.25E-04	1.06E+00	4.76E-02

Anexo 1. Ejemplo de los datos obtenidos de PHREEQC en el archivo de salida durante la simulación con 10.0 g de MgO, reacción en cien pasos (continuación).

step	MgO (g/L)	pH	Fosfato (mg/L)	Fluoruro (mg/L)	Sulfato (mg/L)	Fe (mg/L)	Al (mg/L)	Zn (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mol/L)
73	7.3584	8.26833	-4.24111	1.50E+01	5.01E+01	5.73E+03	1.80E-02	1.09E-03	1.05E+00	4.57E-02
74	7.4592	8.35236	-4.32491	1.28E+01	5.01E+01	5.73E+03	1.28E-02	1.32E-03	1.04E+00	4.38E-02
75	7.56	8.45075	-4.42307	1.07E+01	5.01E+01	5.73E+03	8.63E-03	1.66E-03	1.04E+00	4.19E-02
76	7.6608	8.56996	-4.54211	8.46E+00	5.02E+01	5.73E+03	5.35E-03	2.18E-03	1.05E+00	4.00E-02
77	7.7616	8.72247	-4.69448	6.25E+00	5.03E+01	5.73E+03	2.92E-03	3.09E-03	1.09E+00	3.81E-02
78	7.8624	8.93754	-4.90906	4.02E+00	5.04E+01	5.73E+03	1.25E-03	5.06E-03	1.22E+00	3.63E-02
79	7.9632	9.31588	-5.28942	1.80E+00	5.05E+01	5.73E+03	2.92E-04	1.21E-02	1.89E+00	3.45E-02
80	8.064	10.2161	-6.21252	2.86E-01	5.07E+01	5.73E+03	3.60E-05	9.60E-02	1.45E+01	3.32E-02
81	8.1648	10.9308	-6.92987	1.03E-01	5.08E+01	5.73E+03	2.05E-04	4.98E-01	1.45E+01	3.27E-02
82	8.2656	11.1899	-7.18906	8.39E-02	5.08E+01	5.73E+03	4.20E-04	9.04E-01	1.45E+01	3.25E-02
83	8.3664	11.3737	-7.37274	7.63E-02	5.09E+01	5.73E+03	6.40E-04	1.38E+00	1.45E+01	3.21E-02
84	8.4672	11.5057	-7.50451	7.28E-02	5.10E+01	5.73E+03	8.67E-04	1.87E+00	1.45E+01	3.17E-02
85	8.568	11.6089	-7.60762	7.09E-02	5.11E+01	5.73E+03	1.10E-03	2.37E+00	1.45E+01	3.13E-02
86	8.6688	11.6939	-7.69249	6.99E-02	5.12E+01	5.73E+03	1.34E-03	2.89E+00	1.45E+01	3.09E-02
87	8.7696	11.7663	-7.76472	6.93E-02	5.13E+01	5.73E+03	1.58E-03	3.41E+00	1.45E+01	3.05E-02

Anexo 1. Ejemplo de los datos obtenidos de PHREEQC en el archivo de salida durante la simulación con 10.0 g de MgO, reacción en cien pasos (continuación).

step	MgO (g/L)	pH	Fosfato (mg/L)	Fluoruro (mg/L)	Sulfato (mg/L)	Fe (mg/L)	Al (mg/L)	Zn (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mol/L)
88	8.8704	11.8296	-7.82787	6.90E-02	5.14E+01	5.73E+03	1.83E-03	3.63E+00	1.45E+01	3.02E-02
89	8.9712	11.8858	-7.88401	6.89E-02	5.15E+01	5.73E+03	2.08E-03	3.63E+00	1.45E+01	2.99E-02
90	9.072	11.9236	-7.92167	6.89E-02	5.16E+01	5.73E+03	2.27E-03	3.63E+00	1.45E+01	2.97E-02
91	9.1728	11.9236	-7.92167	6.89E-02	5.16E+01	5.73E+03	2.27E-03	3.63E+00	1.45E+01	2.97E-02
92	9.2736	11.9236	-7.92167	6.89E-02	5.16E+01	5.73E+03	2.27E-03	3.63E+00	1.45E+01	2.97E-02
93	9.3744	11.9236	-7.92167	6.89E-02	5.16E+01	5.73E+03	2.27E-03	3.63E+00	1.45E+01	2.97E-02
94	9.4752	11.9236	-7.92167	6.89E-02	5.16E+01	5.73E+03	2.27E-03	3.63E+00	1.45E+01	2.97E-02
95	9.576	11.9236	-7.92167	6.89E-02	5.16E+01	5.73E+03	2.27E-03	3.63E+00	1.45E+01	2.97E-02
96	9.6768	11.9236	-7.92167	6.89E-02	5.16E+01	5.73E+03	2.27E-03	3.63E+00	1.45E+01	2.97E-02
97	9.7776	11.9236	-7.92167	6.89E-02	5.16E+01	5.73E+03	2.27E-03	3.63E+00	1.45E+01	2.97E-02
98	9.8784	11.9236	-7.92167	6.89E-02	5.16E+01	5.73E+03	2.27E-03	3.63E+00	1.45E+01	2.97E-02
99	9.9792	11.9236	-7.92167	6.89E-02	5.16E+01	5.73E+03	2.27E-03	3.63E+00	1.45E+01	2.97E-02
100	10.08	11.9236	-7.92167	6.89E-02	5.16E+01	5.73E+03	2.27E-03	3.63E+00	1.45E+01	2.97E-02