

Universidad de Huelva

Departamento de Geología



Evaluation of the atmospheric impact derived from the evaporation of phosphogypsum acid leachates

Memoria para optar al grado de doctora
presentada por:

Raquel Torres Sánchez

Fecha de lectura: 20 de marzo de 2020

Bajo la dirección de los doctores:

Jesús de la Rosa Díaz

Daniel Alejandro Sánchez-Rodas Navarro

Huelva, 2020





Universidad
de Huelva



Evaluation of the atmospheric impact derived from the evaporation of phosphogypsum acid leachates

Evaluación del impacto atmosférico derivado de la evaporación
de lixiviados ácidos de fosfoyesos

Raquel Torres Sánchez, Huelva 2020

Directores:

Dr. Jesús D. de la Rosa Díaz

Dr. Daniel A. Sánchez-Rodas Navarro

Programa de Doctorado Ciencia y Tecnología Industrial y Ambiental

Evaluation of the atmospheric impact derived from the evaporation of phosphogypsum acid leachates

Evaluación del impacto atmosférico derivado de la evaporación de lixiviados ácidos de fosfoyesos

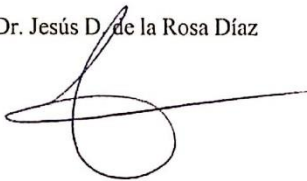
Memoria presentada por Raquel Torres Sánchez para optar al título de Doctora por la Universidad de Huelva.

Raquel Torres Sánchez

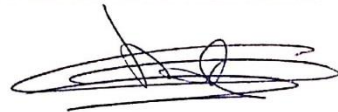


La siguiente tesis ha sido realizada en el Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Huelva bajo la dirección del Dr. Jesús D. de la Rosa Díaz y el Dr. Daniel A. Sánchez-Rodas Navarro

Dr. Jesús D. de la Rosa Díaz



Dr. Daniel A. Sánchez-Rodas Navarro



Huelva, España, 2020

Al cabo Santana y a mis padres, Pepi y Juan.

Acknowledgements

This section has to start thanking my P.h.D. advisor Jesús D. de la Rosa, who gave me the opportunity of working in this thrilling field without even knowing me. I will never forget the happiness caused by our first publication, and no matter if it sounds weird, but I will always feel affection for the household dust. I want to thank him for choosing me to be part of this research. It has been four long years of learning and personal growth. I need to thank my co-advisor, Daniel A. Sánchez-Rodas Navarro, whom is a joy to work with. I'm thankful for his patience and dedication and for all the professional and personal lessons.

I would like to thank Marisa for all the teaching over the lab and for all the round trips during the sampling time. Thanks to Ana Sánchez de la Campa for her support and help. I would also like to thanks to my fellows María, Anabel, Leticia and Marco for the encouragement, conversations and laughter that made everything easier.

The three months spent in Darmstadt was one of the best experiences in my life and I want to thank Konrad for restoring the illusion and confidence I had when I started the thesis. During those months I met wonderful people and I want to thank Astrid and Kilian for making me feel at home even at more than 2 000 km from my real house. Of course I don't forget Sarah, thanks for making turning the cold German winter into a warm Spanish spring.

Friends are always important and mine are amazing. I have to thank them their support and trust, without them I would have had even a more severe sleep deprivation. Thanks to my girls, the "ambientolok@s", even when our paths have diverged, they always are one of my favourite and prettiest pillar of support. Thanks to my godfather, Juan and to my aunt Petri, they have always believed in me, more than I do myself.

Finally, I want to thank the people who has shed sweat, blood and tears by my side. Thanks Gloria for being much more than a sister and friend to me, thanks for being my own Jiminy Cricket, thanks "sista" for being always there, we all know that without your letter to "Lady Stork" I wouldn't exist. Thanks dad for being my rock and listening to all the stories in loop over these four years without getting mad. Thanks for your advices, you are wonderful. Thanks mom, my Wonderwoman, who really leads by example. Being a witness of all your achievements has been the most inspiring thing in my entire life, you really leave me speechless. To you three, I love you to the moon and back.

This study was supported by the Spanish Autonomous Government and Ministry of Economy and Competitiveness of Spain (Project CGL2014-54637-P; BES-2015-071239).

Agradecimientos

Es imposible empezar este apartado sin darle las gracias a Jesús D. de la Rosa, quién sin conocerme me dio la oportunidad de trabajar en este campo tan apasionante. Nunca olvidaré la felicidad de ver nuestro primer artículo publicado y, por raro que suene, siempre le tendré cariño al polvo doméstico. Debo agradecerle haberme elegido para hacer la tesis, han sido cuatro años de aprendizaje y crecimiento a todos los niveles. No me olvido de mi codirector, Daniel Sánchez-Rodas; con quién es un auténtico lujo trabajar, le agradeceré eternamente su paciencia y dedicación, el haberme enseñado tanto profesional y personalmente.

Quiero agradecer también a Marisa todo lo que me ha enseñado del laboratorio, nunca olvidaré todos los km de ida y vuelta durante la fase de muestreo. Gracias a Ana Sánchez de la Campa por su apoyo y ayuda. Quiero agradecer también a todos los compañeros de sala, María, Anabel, Leticia y Marco por todos los ánimos, conversaciones y risas en este tiempo, han hecho que todo sea menos duro.

Aunque fueron sólo tres meses, la estancia predoctoral fue una de las mejores experiencias de mi vida y tengo mucho que agradecer a Konrad, ya que trabajar con él me devolvió la ilusión y la confianza para seguir con la tesis doctoral. Gracias a Astrid y Kilian, que me facilitaron tanto la estancia y con quienes pasé tantos buenos ratos. Y gracias a Sarah, que convirtió el frío invierno alemán en una cálida primavera onubense.

Gracias a mis amigos, los de siempre y los de casi siempre, en especial a Eva, Pep y Lean, por todos esos ratos de charla y evasión, por todo su apoyo y confianza, sin ellos habría dormido incluso menos. Gracias a mis niñas, mis “ambientolok@s”, que, aunque nuestros caminos se hayan desviado algunos kilómetros, siempre serán un pilar muy importante y bonito para mí. Gracias a mi padrino, mi tío Juan, y a mi tía Petri, porque siempre han creído en mí, mucho más que yo misma.

Para terminar, quiero agradecer a los que de verdad han derramado sudor, sangre y lágrimas a mi verita. Gracias Gloria, por ser mucho más que mi hermana y mi amiga, gracias por ser mi Pepito Grillo particular, gracias “sista” por estar siempre, todos sabemos que sin tu famosa carta a la “Zeñora Cigüeña” no existiría ninguna Raquel. Gracias papá, por ser mi roca y por aguantar todas las historias en bucle durante estos cuatro años sin desesperarte, o al menos, intentándolo. Gracias por tus consejos y por ser el mejor motero rockero. Gracias mamá por ser mi Wonderwoman, gracias por predicar con el ejemplo, porque todo lo que consigues es realmente impresionante y verte sólo me hace tener ganas de intentarlo. Eres la mejor. A vosotros tres, os quiero con locura.

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad del Gobierno de España (Project CGL2014-54637-P; BES-2015-071239).

Abstract

The city of Huelva (SW Spain) has been highly industrialized since the 60s. Owing to the promotion of the economic growth of the region, two industrial estates were established near the population. Among several industries (e.g. copper-smelter, petroleum refinery, pigment factory), a phosphate fertilizer factory was settled by the end of the decade (1967).

The phosphoric acid production (H_3PO_4) by the wet process involves the treatment of the raw material (phosphoric rock, PR) with sulphuric acid (H_2SO_4). Besides the product, H_3PO_4 , a solid residue is generated (phosphogypsum, PG) and a liquid residue (process water). Large amounts of PG are produced during the process, 5 tons of PG per ton of PR treated. The wastes generated were dumped in an area of 7.2 km² of a marshland, located on the right side of the Tinto River, just 500 m distance from the population. The allowed marshland area covered by the waste reached 12 km² by 1997. At the beginning of the 90s, most of the deposit was restored, remaining ca. 4.0 km² still exposed to the weathering agents. The unrestored area corresponds to a PG pyramidal stack and a PG evaporation pond. In order to decrease the amount of wastes generated, the process water was evaporated in the centre of the PG evaporation pond.

In 2010, the National High Court banned the dumping in the marshlands and forced the company to restore the exposed areas (PG pyramidal stack and PG evaporation pond). Owing to the court decision, the factory process evolved and the H_3PO_4 is imported since then. Nowadays, the restoration hasn't take place yet and the population claim that the 100 Mton of PG covering 12 km² of the marshland must be eliminated.

The PR is a naturally occurring radioactive material (NORM), whose radioactivity is transferred to PG during the wet process. For this reason, the environmental pollution assessment has been focused in its radioactive nature. The main studied issues are the dispersion of radionuclides through water bodies, soils and air and the radiation dose for workers from both, the deposit and those who works in agriculture involving PG reutilization as calcic amendment. Nonetheless, atmospheric pollution may be derived from the resuspension of metals and metalloids contained in the residue, as well as gaseous HF emissions derived from the evaporation of the liquid residue (process water or brines). Currently, there is a lack of information regarding atmospheric pollution derived from the gaseous and particulate emissions of a PG deposit.

The main objective of the thesis is to study the atmospheric pollution derived from the PG deposit, especially regarding gaseous HF emissions derived from the evaporation of the brines. To achieve this goal, the following specific objectives have been considered: Geochemical characterization of layered salts and brines present in the PG evaporation pond; Geochemical characterization of HF and HCl levels emitted by the residue (PG, layered salts and brines), as well as, levels in the surroundings

areas of the PG evaporation pond and the city of Huelva; Previous study on atmospheric particulate matter (APM) pollution through household dust; Geochemical characterization of fugitive particles derived from the PG evaporation pond and its spreading.

In order to study the geochemical evolution of brines and the environmental implications regarding air quality, 0.5 l of brines present in the deposit were collected once a week during three years (2014 - 2017) in three sampling points within the PG evaporation pond. In order to study the HF concentrations in air, a sampling net, consisting in 10 sampling points, was settled using Radiello® passive cartridge for HF during winter and summer campaigns for three years (2014 – 2017). In addition, an HF analyser was placed in the city of Huelva to study the HF concentrations during 2017 and 2018-2019. Finally, emission experiments were performed under field and laboratory conditions with the aim of obtaining an emission rate for the waste.

Results show that brines present in the PG evaporation pond show higher concentrations than process water reported in literature. The concentration can be caused by evaporation-precipitation-dissolution cycles which have led to the generation of a huge amount of accumulated layered salts derived from the original process water and its interaction with rainfall. Seasonality was found, with higher concentrations associated to brines evaporation, especially in September; and, lower concentrations are associated to rainfall and therefore observed by the end of the rainy season (April – May).

The element F shows an opposite behaviour, with higher concentrations after the rainy season (especially in May) derived from the dissolution of the malladrite contained in the layered salts. During this month, higher concentrations of gaseous HF were recorded in the city of Huelva, increasing from background value (40 ng/m^3) to $0.3 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ at noon, at 1.5 km from the deposit. The concentrations were higher in the surroundings of the PG deposit, reaching $17 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ in the centre of the PG evaporation pond. High temperatures ($> 20 \text{ }^\circ\text{C}$), RH ranging from 20 – 58 % and winds from the second and third quadrant favoured the evaporation and later transport of HF to the city. Furthermore, in May 2017, two spikes of HF were recorded at 1.5 km surpassing concentrations of $25 \text{ }\mu\text{g/m}^3$. The impacts took place under SSW-SSE winds and were associated to the PG deposit.

A sharp decrease of F⁻ concentrations in brines is observed in June, at around 1 g/l until the start of the rainy season. For this reason, HF is not evaporated from the residue despite the high temperatures reached during the summertime (June-August). Nonetheless, the recharge in summer cause the dissolution of malladrite and subsequent increase in F⁻ concentrations in brines, causing spikes of HF concentrations in air at 1.5 km distance up to $0.2 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ in the afternoon.

In winter, the main source of HF in the city of Huelva is seas pray. Nonetheless, several spikes up to $0.3 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ were recorded associated to fog events at 0.5 km from

the PG deposit. The average daily emission rate for PG in winter is settled in 21 g/ha, markedly lower than the emission of brines (2.5 tons of HF by the end of summer). The PG emission is not observed at 1.5 km distance but also recorded by the passive sampling at 0.5 km distance, reaching 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

In summary, there are several factors controlling the HF concentrations in the city of Huelva: meteorology and availability of F in brines. Among the meteorological factor there are temperature ($> 20\text{ }^\circ\text{C}$) and predominant wind direction (SW-S-SE). Furthermore, the availability of brines depends mostly on rainfall. In winter, an acid fog can be formed in the PG pond, with concentrations of HF up to 0.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, which can be transported to the city during night.

The results suggest that the removal of brines and layered salts should be considered in the restoration plan. It should take place at the end of summer, coinciding with the lowest volume of brines. The lack of brines and layered salts would avoid the generation of new brines during the rainy season and the subsequent HF emission associated to its evaporation.

In order to study the dispersion of the fugitive particles derived from the residue, a preliminary study of household dust was performed. A total of 56 household dust samples, representative of the city, were collected and chemically analysed. Trace elements of the PG deposit (Th and U) were associated to the deposition fraction and also to fine particles for the south-western part of the city, closer to the PG deposit.

The total atmospheric deposition in the city of Huelva has been studied in three sampling points: centre of the PG evaporation pond and at increasing distance (0.5 and 1.5 km). Results were compared to a background area at 54 km distance. The sampling was performed twice at month during 2014 – 2017. Furthermore, a high resolution sampling was performed in four months of 2017 with the purpose of individually studying size, shape and composition of the particles deposited at 0.5 km from the deposit.

The results show the acidification of the atmospheric deposition caused by the resuspension and later deposition of fugitive particles derived from the residue. The acidification was the result of high concentrations of F^- , PO_4^{3-} and SO_4^{2-} contained in the residue. Besides, the concentrations decreased with increasing distance from the deposit, reaching background values at 1.5 km. Similar to acidification, the pH increased with increasing distance up to background values at 1.5 km. The concentration of the compounds associated to the residue (F^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , U, V and rare earth elements, REE) decreased with increasing distance, especially for F^- , whose concentration decreased 10 times at 0.5 km, 40 times at 1.5 km and 90 times at 54 km.

The positive matrix factorization model (PMF 5.0) was run in order to identify the sources for each sampling point. Three sources directly related to the PG deposit were identified: PG, dominated by $\text{PO}_4^{3-} + \text{SO}_2^{4-} + \text{F}^-$; Gypsum + Impurities, dominated by

$\text{Ca}_{\text{sol}} + \text{SO}_2^{4-} + \text{REE} + \text{U}$; and Layered salts, dominated by $\text{Na}_{\text{sol}} + \text{NO}_3^- + \text{F}^- + \text{NH}_4^+$. The three sources contributed in 35% (15 g/yr) to the total atmospheric deposition in the PG pond. Gypsum + Impurities reached the city (0.5 km) and contributed in 6% (1.0 g/yr) to the total deposition. The high resolution sampling results showed that particles associated to the PG deposit and reaching the city (0.5 km) were small ($< 10 \mu\text{m}$ diameter) and composed by $\text{Ca} \pm \text{S} \pm \text{P}$, fluoride rich particles, gypsum and complex mixtures. These particles reached the 0.5 km sampling point under SW-S-SE winds. Furthermore, the fluoride rich particles increased its contribution in May, coinciding with the highest brines emission.

The restoration plan involves land movement, which could produce the resuspension and later transport and deposition of fugitive particles derived from the deposit. During the second and third year of study, works with heavy machinery took place with resulting in an increase in the contribution of the PG source from 12% in 2014 - 2015 to 21% of the total atmospheric deposition during 2016 – 2017 in the PG pond. The results suggest the need of the implementation of an environmental surveillance plan in order to avoid the impact of fugitive PG particles in the atmospheric deposition of the city of Huelva.

Resumen

La ciudad de Huelva (al SO de la Península Ibérica) ha sufrido de una alta industrialización desde los años 60, cuando se instalaron dos polígonos industriales con el objetivo de promocionar el crecimiento económico de la región. Incluido en el plan de industrialización, se instaló una fábrica de fertilizantes fosfatados a final de la década (1967).

La fabricación de ácido fosfórico (H_3PO_4) mediante el proceso húmedo consiste en el tratamiento de la materia prima, la roca fosfórica (PR, del inglés *phosphoric rock*), con ácido sulfúrico (H_2SO_4). Además del producto, H_3PO_4 , en el proceso se generan un residuo sólido (fosfoyesos) y uno líquido (aguas de proceso). La cantidad de fosfoyeso (PG, del inglés *phosphogypsum*) generada es muy grande, a una ratio de 5 ton de PG por ton de PR tratada. La solución a la inmensa cantidad de PG generada fue su disposición en 7.2 km² de marismas situadas en la margen derecha del río Tinto, a tan sólo 500 metros de distancia de la población. Entre 1988 y 1997, el área de vertido se amplió hasta los 12 km². Tras la restauración de la mayor parte del depósito a principios de los años 90, actualmente permanecen expuestos casi 4.0 km² de depósito sin restaurar. Estas casi 400 ha se dividen en dos estructuras: la pirámide de PG, y la balsa de evaporación. El agua de proceso era transportada al centro de la balsa de evaporación, para que se evaporase y reducir la cantidad de residuos.

En 2010 la Audiencia Nacional prohíbe el vertido de PG en las marismas y establece la obligación de la empresa para con la restauración de las estructuras remanentes. Ese año el vertido tanto de PG como de agua de proceso cesa. La intensa industrialización desarrollada en Huelva ha generado contaminación a suelos, cuerpos de agua, biota y atmósfera. Toda esta contaminación se refleja en índices de cáncer superiores en la ciudad de Huelva, comparado con poblaciones cercanas y otras regiones del país. Debido a la inactividad de la empresa, los onubenses encabezados por grupos ecologistas, demandan la retirada de los 100 Mton de PG dispuestos los 12 km² de depósito.

El estudio de la contaminación generada por este tipo de residuos se centra sobre todo en su naturaleza radiactiva, derivada de la PR, el PG es por tanto material radiactivo de ocurrencia natural (NORM, del inglés, *naturally occurring radioactive material*). Por tanto, los estudios suelen centrarse en la dispersión de la radiactividad ya sea en masas de agua, suelos o aire, y en la dosis absorbida de trabajadores, tanto del mismo depósito como agricultores que utilicen los PG. Es conocido que puede provocarse contaminación atmosférica por la resuspensión de los metales tóxicos contenidos en el residuo, así como por las emisiones de HF derivadas de la fase líquida del residuo. Aun así, no existen estudios sobre contaminación atmosférica, directamente derivada de emisiones de partículas fugitivas y gases de un depósito de PG.

El objetivo principal de la tesis es conocer la afección del residuo a la calidad del aire de la ciudad de Huelva, especialmente las emisiones de HF derivadas de la fase líquida del residuo. Para ello, se han establecido cuatro objetivos principales: Caracterización geoquímica de la variación a largo plazo de las salmueras presentes en la balsa de evaporación y los procesos que la controlan; Estudio de las concentraciones de HF en la ciudad de Huelva y tasas de emisión de las distintas fases del depósito de PG; Estudio preliminar de contaminación a través de polvo doméstico; y, estudio de la deposición de partículas fugitivas derivadas del depósito de PG en la ciudad de Huelva.

Para estudiar la evolución geoquímica de la fase líquida del residuo y su afección a la calidad del aire, se ha llevado a cabo un muestreo semanal de las salmueras presentes en la balsa de evaporación. Entre 2014 – 2017 0.5 l de salmueras se recogen en tres puntos diferentes de la balsa de evaporación. Además, a partir de una red de captadores pasivos durante tres años (2014-2017) y un analizador de HF en continuo (2017) se caracterizan los niveles de HF en la balsa de evaporación y la ciudad de Huelva. Por último, experimentos de campo y laboratorio se llevan a cabo para estudiar las tasas de evaporación del residuo.

Los resultados muestran que las salmueras hoy presentes en la balsa de evaporación, están más concentradas que las aguas de proceso en la literatura. Esto es debido a ciclos continuados de evaporación-precipitación-disolución generados por la interacción de sales bandeadas derivadas del agua de proceso y el agua de lluvia. Encontramos una estacionalidad clara para la mayoría de los elementos, con concentraciones superiores en la época estival, especialmente en septiembre, y concentraciones inferiores tras la época lluviosa (abril-mayo).

El F⁻ en las salmueras muestra una estacionalidad opuesta, mostrando las concentraciones superiores tras la época lluviosa (especialmente en mayo) debido a la disolución de malladrita presente en las sales bandeadas. En mayo se alcanzan las concentraciones superiores de HF en la ciudad de Huelva, incrementando desde el valor de fondo, 40 ng/m³, hasta 0.5 µg/m³ a las 18 pm, a 1.5 km del depósito. Las concentraciones en las inmediaciones del depósito son superiores, alcanzando los captadores pasivos concentraciones de hasta 17 µg/m³ en el centro de la balsa de evaporación. Las altas temperaturas (> 20 °C), humedades relativas medias (20% - 58%) y la dirección del viento predominante del SSW-SW-S-SSE-SE favorecen la evaporación de HF y posterior transporte hacia la ciudad. Además, en mayo de 2017 se recogieron dos impactos que superaron los 25 µg/m³ bajo vientos de componente SSW - SSE y asociados al depósito.

Se observa una disminución drástica de las concentraciones de F⁻ en las salmueras en junio, permaneciendo aproximadamente en 1 g/l hasta el comienzo del periodo lluvioso. Esta disminución y estabilidad del F⁻ en las salmueras puede ser el responsable de la falta de impacto en estos meses estivales, a pesar de que las

temperaturas y dirección de viento predominante sean favorables. Sin embargo, puede darse recarga en los meses de julio y agosto. La recarga en verano provoca la disolución de malladrita de las sales bandeadas, aumentando las concentraciones en las salmueras y explicando el pequeño incremento de concentraciones en aire observado a partir de las 12 pm, desde 40 ng/m^3 a $0.2 \text{ }\mu\text{g/m}^3$.

En invierno la situación es diferente, siendo la principal fuente de HF en la ciudad de Huelva, especialmente a 1.5 km, el agua marina. La emisión diaria de los PG es baja, en torno a 21 g/m^3 ; muy inferior a la tasa de emisión de las salmueras en verano (2.5 ton de HF emitidas en verano). La emisión de los PG no se observa a 1.5 km de distancia, pero sí se ha recogido mediante el muestreo con captadores pasivos, llegando a alcanzar concentraciones de $2 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ a 0.5 km de distancia. Además, se han medido impactos de hasta $0.2 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ a 0.5 km del depósito asociados a nieblas durante la madrugada y a primera hora de la mañana.

De estos trabajos se infiere la importancia incluir en el plan de restauración la retirada de salmueras y sales bandeadas a final de la época estival, coincidiendo con el menor volumen de salmueras en la balsa. La retirada evitaría la generación de nuevas salmueras en el periodo lluvioso, así como la emisión de HF asociada a su evaporación.

Con el fin de conocer la dispersión de partículas fugitivas derivadas del residuo se realiza un estudio preliminar a través de polvo doméstico. Un total de 56 muestras de polvo doméstico representativas de toda la ciudad de Huelva se analizan para establecer relaciones entre elementos traza del depósito (Th y U) y la fracción de material particulado atmosférico en la que están contenidos. Una vez conocida la fracción de estudio, se realiza un muestreo de deposición atmosférica total en el centro de la balsa de evaporación y a distancias crecientes (0.5, 1.5 y 54 km) durante tres años (2014 - 2017). Además, se realiza un muestreo a alta resolución durante 4 meses de 2017 para conocer tamaño, composición y forma de las partículas depositadas a 0.5 km del residuo.

Gracias al estudio de polvo doméstico encontramos una mayor influencia en la zona este de la ciudad, la más cercana al depósito de PG y los polígonos industriales. En el análisis de componentes principales realizado para esa zona, encontramos los elementos ampliamente utilizados como trazadores del residuo, Th y U, asociados al factor industrial, y, al factor de la resuspensión de suelos. Los resultados del estudio de la deposición atmosférica total en la balsa de evaporación y a distancias crecientes muestran que la resuspensión y posterior deposición de partículas fugitivas derivadas del residuo producen la acidificación de la deposición atmosférica, especialmente en las inmediaciones del residuo. El pH aumenta hasta alcanzar valores de fondo a 1.5 km. La acidificación es resultado de las altas concentraciones de F^- , PO_4^{3-} and SO_2^{4-} en las partículas resuspendidas del residuo. Las concentraciones de estos elementos disminuyen con la distancia al residuo, especialmente para F^- , con concentraciones 10

veces inferiores a 0.5 km, 40 veces inferiores a 1.5 km, y, 90 veces inferiores a 54 km. En cuanto a elementos traza, U, V, y REE muestran altas concentraciones en la deposición atmosférica en la balsa, las cuales disminuyen con la distancia al residuo.

El uso del modelo de factorización de la matriz positiva (PMF 5.0) ha permitido la discriminación de las fuentes asociadas al residuo. Se han identificado un total de tres fuentes directamente relacionadas al depósito de PG: PG ($\text{PO}_4^{3-} + \text{SO}_2^{4-} + \text{F}^-$), yeso + impurezas ($\text{Ca}_{\text{sol}} + \text{SO}_2^{4-} + \text{REE} + \text{U}$), y, sales bandeadas ($\text{Na}_{\text{sol}} + \text{NO}_3^- + \text{F}^- + \text{NH}_4^+$). En total estas fuentes contribuyen en un 35% a la deposición total en la balsa de evaporación (15 g/yr), mientras que la fuente relacionada con el yeso con impurezas contenido en el residuo alcanza la ciudad contribuyendo en un 6% de la deposición total en el punto 0.5 km (1.0 g/yr). Gracias al muestreo a alta resolución llevado a cabo con un equipo flat-plate, se observa que las partículas asociadas al residuo y que depositan a 0.5 km son pequeñas ($> 10 \mu\text{m}$), compuestas por $\text{Ca} \pm \text{S} \pm \text{P}$, partículas ricas en F, yeso y mezclas complejas. Alcanzan el punto de muestreo bajo vientos de componente SW-S-SE. Además, se observa un incremento de las partículas ricas en F en mayo, coincidiendo con el mayor punto de emisión de las salmueras.

El plan de restauración implica movimientos de tierra, lo que puede incrementar la resuspensión y posterior deposición de partículas derivadas del residuo, es más, a partir del segundo año de estudio, se realizaron tareas de mantenimiento con maquinaria pesada, provocando un aumento del 8% en la contribución anual total de la fuente PG en el último año de estudio comparado con el primero. Estos resultados sugieren la necesidad de implementar un plan de vigilancia ambiental durante la fase de restauración con el fin de evitar el impacto de partículas fugitivas derivadas del residuo en la ciudad de Huelva.

Index

Chapter I. Introduction	31
1.1. Motivation.....	31
1.2. Huelva. Social context.....	32
1.3.. Phosphogypsum (PG).....	35
1.3.1. Production.....	35
1.3.2. Reutilization.....	37
1.3.2.1. Agriculture.....	38
1.3.2.2. Construction.....	39
1.3.2.3. Industry.....	40
1.3.3. Chemical composition.....	40
1.3.4. Environmental impact.....	42
1.3.4.1. Impact on nearby water bodies.....	42
1.3.4.2. Impact on soils.....	43
1.3.4.3. Impact on air quality.....	44
1.4. Atmospheric Particulate Matter (APM).....	44
1.4.1. Size distribution.....	45
1.4.2. Origin and composition of APM.....	46
1.4.3. Effects on human health.....	47
1.5. Atmospheric pollution in Huelva.....	48
1.6. Objectives.....	49
Chapter II. Geochemical characterization of layered salts and brines	71
2.1. PG deposit in Huelva.....	71
2.2. PG evaporation pond.....	73
2.3. Objective.....	73
2.4. Methodology.....	73
2.5. Results.....	75

2.6. Conclusions.....	79
ART. N° 1.....	91
ART. N° 2.....	107
Chapter III. Gaseous HF air concentrations and PG derived emissions.....	117
3.1. HF as an atmospheric pollutant.....	117
3.1.1. Generalities and worldwide concentrations.....	117
3.1.2. Toxicology.....	118
3.2. Objective.....	118
3.3. Methodology.....	118
3.4. Results.....	119
3.4.1. HF concentrations in PG evaporation pond, surroundings and the city of Huelva.....	119
3.4.2. Emission rates.....	120
3.5 Conclusion.....	122
ART. N° 3.....	128
Chapter IV. Atmospheric pollution through household dust.....	145
4.1. Relation between APM and household dust.....	145
4.2. Objective.....	145
4.3. Methodology.....	146
4.4. Results.....	147
4.5. Conclusions.....	147
ART N° 4.....	153
Chapter V. Fugitive particles derived from the PG deposit in Huelva.....	163
5.1. Atmospheric deposition.....	163
5.2. Objective.....	163
5.3. Methodology.....	164
5.4. Results.....	165

5.5. Conclusions.....	168
ART. N° 5.....	175
Chapter VI. Conclusions.....	187
References.....	195
Annex.....	205
Supplementary data ART. 1.....	207
Supplementary data ART. 2.....	228
Supplementary data ART. 3.....	234
Supplementary data ART. 5.....	239

Índice

Capítulo I. Introducción	51
1.1. Motivación.....	51
1.2. Huelva. Contexto social.....	52
1.3. Fosfoyeso (PG).....	55
1.3.1. Producción.....	55
1.3.2. Reutilización.....	57
1.3.2.1. Agricultura.....	58
1.3.2.2. Construcción.....	59
1.3.2.3. Industria.....	60
1.3.3. Composición química.....	61
1.3.4. Impacto ambiental.....	62
1.3.4.1. Contaminación de masas de agua.....	63
1.3.4.2. Contaminación de suelos.....	64
1.3.4.3. Contaminación atmosférica.....	64
1.4. Material particulado atmosférico (APM).....	65
1.4.1 Distribución de tamaños.....	65
1.4.2. Origen y composición del APM.....	67
1.4.3. Efectos en la salud.....	68
1.5. Contaminación atmosférica en Huelva.....	69
1.6. Objetivos.....	70
Capítulo II. Caracterización geoquímica de sales bandeadas y salmueras	81
2.1. Depósito de PG en Huelva.....	81
2.2. Balsa de evaporación.....	82
2.3. Objetivo.....	83
2.4. Metodología.....	83

2.5. Resultados.....	85
2.6. Conclusiones.....	89
ART. N° 1.....	91
ART. N° 2.....	107
Capítulo III. Concentraciones de HF gaseoso en Huelva y emisiones de HF derivadas de los PG.....	123
3.1. HF como contaminante atmosférico.....	123
III.I.I. Generalidades y concentraciones.....	123
III.I.II. Toxicología.....	124
3.2. Objetivo.....	124
3.3. Metodología.....	124
3.4. Resultados.....	125
3.4.1. Concentraciones de HF en la balsa de evaporación y alrededores, y, en la ciudad de Huelva.....	125
3.4.2. Tasas de emisión.....	126
3.5. Conclusiones.....	128
ART. N° 3.....	129
Capítulo IV. Contaminación atmosférica a través del polvo doméstico.....	149
4.1. Relación entre APM y polvo doméstico.....	149
4.2. Objetivo.....	150
4.3. Metodología.....	150
4.4. Resultados.....	151
4.5. Conclusiones.....	152
ART N° 4.....	153
Capítulo V. Partículas fugitivas derivadas del depósito de PG.....	169
5.1. Deposición atmosférica.....	169

5.2. Objetivo.....	170
5.3. Metodología.....	170
5.4. Resultados.....	171
5.5. Conclusiones.....	174
ART. N° 5.....	175
Capítulo VI. Conclusiones.....	191
Referencias.....	195
Anexo.....	205
Supplementary data ART. 1.....	207
Supplementary data ART. 2.....	228
Supplementary data ART. 3.....	234
Supplementary data ART.5.....	239

.

Figures and tables index / Índice de tablas y figuras

Fig. 1. Location of the city of Huelva. Main natural areas, phosphogypsum and industrial estates.....	33
Fig. 1. Localización de Huelva. Fotografías de los enclaves naturales principales, depósito de PG y polos industriales.....	53
Fig. 2. Scheme of the phosphoric acid production (US EPA, 1993).....	36
Fig. 2. Esquema de la producción de ácido fosfórico (US EPA, 1993).....	56
Fig. 3. Worldwide distribution of phosphogypsum deposits related to published data.....	36
Fig. 3. Distribución mundial de balsas de PG con estudios científicos publicados.....	56
Fig. 4. Panoramic photography taken in the PG evaporation pond from Huelva (29/08/2014). Photography of exposed layered salts, brines and phosphogypsum (from left to right).....	37
Fig. 4. Fotografía panorámica tomada en la balsa de evaporación en Huelva (29/08/2014). Fotos de sales bandeadas, salmueras y PG (de izquierda a derecha).....	57
Table 1. Summary of published works on PG reutilization.....	37
Tabla 1. Resumen de trabajos publicados sobre la reutilización de PG.....	58
Fig. 5. Mini brick manufactured by Ajam et al. (2009) with 25% wt of PG.....	39
Fig. 5. Mini ladrillo fabricado por Ajam e al. (2009) con un 25% wt de PG.....	60
Fig. 6. Graphic description of aerodynamic diameter.....	45
Fig. 6. Descripción gráfica de diámetro aerodinámico.....	65
Fig. 7. Scheme of aerosol size distribution (Finalyson Pitts, 2000).....	46
Fig. 7. Esquema de la distribución de tamaño en aerosoles (Finalyson Pitts, 2000).....	66
Fig. 8. Graphic description of the bubble bursting mechanism for sea spray generation.....	46
Fig. 8. Descripción gráfica del mecanismo bubble bursting para la formación de spray marino.....	67
Fig. 9. Scheme of the human respiratory track (EPA, 2004).....	48
Fig. 9. Esquema del aparato respiratorio humano (EPA, 2004).....	68
Fig. 10. Zones of the phosphogypsum deposit in Huelva. Zones 1 and 4: restored areas. Zone 2: Phosphogypsum pyramidal stack. Zone 3: evaporation pond.....	71
Fig. 10. División administrativa del depósito de PG. Zonas 1 y 4: áreas restauradas. Zona 2: pirámide de fosfoyesos. Zona 3: balsa de evaporación.....	81
Fig. 11. Photographic evidence of brines evaporation in the evaporation pond.....	72
Fig. 11. Evidencias fotográficas de la evaporación de salmueras en la balsa de evaporación..	82
Fig. 12. Sampling points in PG evaporation pond.....	74
Fig. 12. Puntos de muestreo de salmueras en la balsa de evaporación.....	84
Fig. 13. Picture of the tank experiment with phosphogypsum (up) and layered salts (down)...	74
Fig. 13. Fotografía de PG y sales dispuestos en tanques.....	84

Fig. 14. Sampling points of layered salts and PG: AS0 (1); AS1 (2); AS2 (3); AS3 (4); AS4 (5); AS5 (6); AS6 (7); AS7 (8); PG+AS1 (9); PG+AS2 (10). Besides, sampling point of brines are also represented.....	75
Fig. 14. Puntos de muestreo de sales bandeadas y PG: AS0 (1); AS1 (2); AS2 (3); AS3 (4); AS4 (5); AS5 (6); AS6 (7); AS7 (8); PG+AS1 (9); PG+AS2 (10). Puntos de muestreo de salmueras: A, B y C.....	85
Fig. 15. Description of scenarios (Rainfall (P), recharge (R) and evaporation (E)) (Artc. 2)..	76
Fig. 15. Representación gráfica de escenarios (Lluvia (P), recarga (R) y evaporación (E)) (Artc. 2).....	86
Fig. 16. Concentrations versus volume of accumulated precipitation (cm ³) in the tank experiments.....	77
Fig. 16. Concentraciones versus precipitación acumulada (cm ³) en los experimentos de lixiviación de bandeadas y fosfoyesos en taques.....	87
Fig. 17. Photography of layered salts.....	78
Fig. 17. Fotografía de sales bandeadas.....	89
Fig. 18. Polarfrequency plots of the extreme spikes recorded in 2017. A 10 min average was used for the meteorological and HF concentrations data.....	120
Fig. 18. Representación de polarfrequency de las concentraciones extremas recogidas en 2017. Un promedio diezminutal ha sido empleada.....	126
Fig. 19. Emission scheme of the phosphogypsum deposit (Art. 3).....	121
Fig. 19. Esquema de emisión del depósito de PG en Huelva (Artc. 3).....	127
Fig. 20. Graphical abstract from Artc. 4. Graphic scheme of the city division in Western and Eastern zones. Picture of a household dust sample collected for the study. Windrose of the city performed with data from 1991 to 2000.....	145
Fig. 20. Graphical abstract Artc. 3. Representación de la división de la ciudad, Western (oeste), Eastern (este). Fotografía de una muestra de polvo doméstico y rosa de vientos histórica con datos de 1991-2000.....	149
Fig. 21. Sampling points of bulk atmospheric deposition (Artc. 5).....	164
Fig. 21. Puntos de muestreo de deposición atmosférica total (Artc. 5).....	170
Fig. 22. Annual source contribution for bulk atmospheric deposition in the PG pond, 0.5 km, 1.5 km and 54 km sampling points.....	166
Fig. 22. Contribución anual de fuentes en los puntos de muestreo balsa de fosfoyesos, 0.5 km, 1.5 km y 54 km.....	172
Fig. 23. Elemental mapping of a particle collected by the flat method at 0.5 km distance from the PG deposit (Artc. 5).....	167
Fig. 23. Mapa elemental de una partícula recogida mediante el método flat plate a 0.5 km del depósito de fosfoyesos (Art. 5).....	173

List of abbreviations / Lista de abreviaturas

APM: Atmospheric Particulate Matter / material particulado atmosférico

DD: Dry Deposition / deposición seca

EC: Electric Conductivity / conductividad eléctrica

EPA: United States Environmental Protection Agency / Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América

ESEM-EDS: Environmental scanning electron microscope - X ray energy dispersive system / Microscopía electrónica de barrido ambiental con espectrometría de dispersión de energía de rayos X.

ICP-MS: Inductively coupled plasma - mass spectrometry / Plasma de acoplamiento inductivo – Espectrometría de masas

ICP-OES: Inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy / Plasma de acoplamiento inductivo - Espectrometría de emisión óptica

NORM: Naturally occurring radioactive material / material radiactivo de origen natural

PCA: Principal Component Analysis/ Análisis de componentes principales

PG: Phosphogypsum / fosfoyeso

PM₁₀: Particulate matter with aerodynamic diameter $\leq 10 \mu\text{m}$ / Material particulado de diámetro aerodinámico $\leq 10 \mu\text{m}$

PM_{2.5}: Particulate matter with aerodynamic diameter $\leq 2.5 \mu\text{m}$ / Material particulado de diámetro aerodinámico $\leq 2.5 \mu\text{m}$

PM₁: Particulate matter with aerodynamic diameter $\leq 1 \mu\text{m}$ aerodynamic diameter / Material particulado de diámetro aerodinámico $\leq 1 \mu\text{m}$

PMF: Positive Matrix Factorization / factorización de matriz positiva

PR: Phosphoric Rock / roca fosfórica

REE: Rare Earth Elements / tierras raras

RH: Relative Humidity / humedad relativa

T: Temperature / temperatura

TSP: Total Suspended Particles / partículas totales en suspensión

UPF: Ultrafine Particles / partículas ultrafinas

VOC: Volatile Organic Compound / compuesto orgánico volátil

WD: Wet Deposition / deposición húmeda

WHO: World Health Organization / Organización Mundial de la Salud

Raquel Torres Sánchez

ARTÍCULOS

Los artículos publicados han sido retirados de la tesis debido a restricciones relativas a derechos de autor. En sustitución de éstos ofrecemos la siguiente información: referencia bibliográfica, enlace a la revista y resumen.

Artículo Nº 1

Lieberman, R. N., Izquierdo, M., Córdoba, P., Moreno Palmerola, N., Querol, X., Sánchez de la Campa, A. M., Font, O., Cohen, H., Knop, Y., Torres-Sánchez, R., Sánchez-Rodas, D., Muñoz-Quiros, C., & de la Rosa, J. D. (2020). The geochemical evolution of brines from phosphogypsum deposits in Huelva (SW Spain) and its environmental implications. *Science of The Total Environment*, 700, 134444. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134444>

Enlace al texto completo del artículo: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134444>

RESUMEN:

The present study focuses on the geochemistry of large phosphogypsum deposits in Huelva (SW Spain). Phosphogypsum slurry waste from fertiliser production was disposed in large ponds containing aqueous waste (i.e. brines) and exposed to weathering. These evaporation ponds were found to be dynamic environments far from attaining steady state conditions where a number of trace pollutants are subjected to temporal variations in response to changing environmental conditions. Chemical, mineralogical and morphological data were used to improve our understanding on the dynamics of a large number of elements in the phosphogypsum-brine-evaporation deposits system. Weekly sampling of brines over the course of 1 yr indicated a substantial enrichment in potentially harmful elements (e.g. As, Cr, Cu, F, Ni, U, V, Zn) present in time-dependent concentrations. The evaporation deposits formed multi-layered precipitates of chlorides, sulphates, phosphates and fluorides containing a large number of pollutants in readily soluble forms. The precipitation sequence revealed a time-dependent composition reflecting alternating precipitation and re-dissolution processes associated with seasonal changes in the local weather conditions. Concatenation of precipitation/re-dissolution stages was found to progressively enrich the brines in pollutants. These findings were supported by the observations from a tank experiment simulating the phosphogypsum-brine-evaporation deposits system under laboratory conditions. Given the substantially high concentrations of pollutants present in mobile forms in the brine-salt system, actions to abate these compounds should be implemented.

Artículo Nº 2

Torres-Sánchez, R., Sánchez-Rodas, D., Sánchez de la Campa, A. M., & de la Rosa, J. D. (2020). Long term geochemical variation of brines derived from a major phosphogypsum pond of SW Europe. *Journal of Environmental Management*, 254, 109832. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109832>

Enlace al texto completo del artículo: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109832>

RESUMEN:

The chemical evolution of brines resulting from an inactive phosphogypsum pond derived of fertilizer industry located in Huelva (Spain, SW Europe) has been studied based on a weekly sampling from 2014 to 2017. Long-range time variation of metals and ions concentrations in brines are expected to depend on environmental parameters such as rainfall and evaporation. The results show that brines are enriched in F⁻ (1.7–2.0 g/l), Cl⁻ (13–24 g/l), SO₄²⁻ (7.2–9.3 g/l), V (70–128 mg/l) and U (55–98 mg/l). A great variation of chemical concentrations has been found, due to dilution, recharge and evaporation processes. Most of the elements show peak concentrations in summer, coinciding with the lowest pH values (<1), high conductivity (>133 mS/cm), and high evaporation rates as expected. Nonetheless, F⁻ shows an opposite behaviour, varying its concentrations between 0.9 g/l in summer and 3.7 g/l in the rainy season. According to the results, a future restoration plan for PG ponds should include the removal of brines and layered salts during summer in order to avoid the annual generation of brines and their impact on the environment.

Artículo Nº 3

Torres-Sánchez, R., Sánchez-Rodas, D., Sánchez de la Campa, A. M., & de la Rosa, J. D. (2020). Hydrogen fluoride concentrations in ambient air of an urban area based on the emissions of a major phosphogypsum deposit (SW, Europe). *Science of The Total Environment*, 714, 136891. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136891>

Enlace al texto completo del artículo: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136891>

RESUMEN:

Hydrogen fluoride (HF) is one of the most toxic gaseous compounds in air, the primary anthropogenic source of which is industrial activity, specifically fertilizer and waste. HF concentrations in an urban area (Huelva, SW Spain) related to a nearby major phosphogypsum (PG) deposit were measured by passive sampling during summer and winter months from 2014 to 2017 and high-resolution sampling during 2017 and 2017–2018 using an HF analyser. An HF geochemical anomaly was found in the PG pond with average concentrations of up to 19.1 µg/m³, and concentrations of up to 1.6 µg/m³ were exhibited in the nearest urban area. The concentrations were associated with the HF emissions from the PG deposit. Emission factors were calculated by field and laboratory experiments, and the brines exhibited the highest emission factor (2.7 kg/ha day). Several impacts of HF

(>0.1 µg/m³) in the city were recorded throughout the year, occurring at noon in the summer and during fog events in the winter. Consequently, the PG system should be restored to protect the population living in Huelva from the impacts of HF emission.

Artículo Nº 4

Torres-Sánchez, R., de la Campa, A. M. S., Beltrán, M., Sánchez-Rodas, D., & de la Rosa, J. D. (2017). Geochemical anomalies of household dust in an industrialized city (Huelva, SW Spain). *Science of The Total Environment*, 587–588, 473–481.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.167>

Enlace al texto completo del artículo: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.167>

RESUMEN:

Geochemical anomalies of sulphide like elements (Cu, As and Cd) derived from the industrial activity have been identified in household dust of Huelva (SW Spain) using geochemical maps. Major and trace elements were analysed by ICP-OES and ICP-MS, respectively. Electron images of single particles were analysed by SEM-EDS in order to know their size, shape and composition. The geochemistry of the household dust has been compared to anomalies in deposition particles, PM₁₀ and soils. A zonation has been observed: the eastern part of the city displays higher concentrations of sulphide like elements than the western part, supporting the origin of these elements related to the vicinity of industrial estates (Cu-smelter processes). Other domestic sources (e.g. wall painting) did not contain any geochemical anomalies related to sulphide like elements in household dust. Principal Component Analysis (PCA) was applied for grouping elements with similar sources, and reinforced the identification of a major industrial source in the eastern part. In this context, geochemical composition of household dust is considered as a fingerprint in order to identify industrial sources in the indoor air quality of Huelva.

Artículo Nº 5

Torres-Sánchez, R., Sánchez-Rodas, D., de la Campa, A. M. S., Kandler, K., Schneiders, K., & de la Rosa, J. D. (2019). Geochemistry and source contribution of fugitive phosphogypsum particles in Huelva, (SW Spain). *Atmospheric Research*, 230, 104650.

<https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2019.104650>

Enlace al texto completo del artículo: <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2019.104650>

RESUMEN:

The present study has estimated the impact of fugitive phosphogypsum (PG) particles on the bulk atmospheric deposition (soluble and insoluble species) of a nearby urban area (Huelva, SW Spain). The work is based on the geochemical characterization of bulk atmospheric samples collected from April 2014 to March 2017 in a huge PG pond and at

increasing distances (0.5 km, 1.5 km and 54 km). Furthermore, a high resolution sampling, using flat-plate model, of deposited particles was performed at 0.5 km during 4 months of 2017 for ESEM-EDS analysis.

The deposition of fugitive PG particles causes acidification, especially for wet deposition which is caused by high concentrations of F⁻, SO₄²⁻ and PO₄³⁻ in the soluble fraction, which decreases with increasing distance from the PG pond. F⁻ levels decrease 10 times at 0.5 km, 40 times at 1.5 km and 90 times at 54 km. Besides, U, V, and REE are enriched in the insoluble fraction.

Source contribution analysis shows three sources derived from the PG deposit: PG, layered salts and gypsum + impurities (REE and U). The last source reaches the city under SW-S-SE winds accounting for a 6% of bulk atmospheric deposition. The fugitive PG particles reaching the city are <10 μm size, composed by Ca ± S ± P, gypsum, fluoride particles and complex mixtures. This study supports the need of surveillance strategies during the future restoration in order to prevent the PG impact on the city.

CHAPTER I.

Introduction

1.1. Motivation

Human beings have reached the evolutionary achievements mostly through the exploitation of natural resources, leading to the modification of nature. Since the industrial revolution (XVIII century), new technologies, which demand natural raw materials, have been developed. The technological evolution has led to water, soil and air pollution. In 1876, Friedrich Engels described the domination of nature by mankind like: «man by his changes [the environment changes] makes it serve his ends, masters it » (Engels, 1876). Due to the rise of scientific researches, by the end of the XIX century and the XX century, the environmental awareness emerged.

Everything is connected in planet Earth. The connection is easy to see when it comes to atmospheric pollution. For example, the radiation emitted by the Fukushima nuclear disaster (Japan) in 2011 reached Cáceres (Spain), which is located more than 10 000 km distance, in just 4 days (Baeza et al., 2012). Another example of this connection is the Saharan dust, that is resuspended by wind action in the Saharan desert (Africa) and travels more than 6 000 km to fertilize the soil of the Amazon rainforest (South America) (Reichholf, 1986).

Nonetheless, there also exist local pollution. Although it does not affect locations at long distances, increases global pollution and its effects. The motivation of atmospheric local pollution is mostly social.

Looking back to the middle of the XX century, it is easy to think of the smog episodes. The most famous took place in 1952 in London (U.K.). During the episode, more than 12 000 people died due to the toxic fog caused by the reaction between emissions (domestic and industrial) and solar radiation. The population was affected at several levels. The chaos derived from the smog was described by The Telegraph journal: «blackened out central London and a band 40 miles across... All buses had stopped by 10 p.m. Hundreds of cars were abandoned... Thousands of people did not get milk. » (1952). Because of this kind of episodes, regulations changed and promoted the use of natural gas instead of coal. Some years before, in 1947, a similar episode took place

in Los Angeles (U.S.A.), giving rise to the first air pollution control program in the country. A deep knowledge about the pollutants in ambient air and its sources is crucial for toxicological studies. Besides, it is needed for the development of policies and methodologies focused on minimizing pollution.

Studies on atmospheric pollution derived from industrial activities and residues are numerous. Nonetheless, types of industries and residues generated by them are even more numerous, therefore, the influence on air quality should be studied on specific cases. The motivation of this thesis is to study, using the latest technologies existing on air pollution research, the atmospheric pollution derived from an industrial waste (phosphogypsum) located in my home town (Huelva) just 500 m distance from the population. The results would be useful for toxicological studies which could clarify the affection to health and safety of inhabitants from Huelva. Besides, the conclusion might help environmental managers during the restoration process.

1.2. Huelva. Social context

Huelva is a city located at SW Spain, in the confluence of Odiel and Tinto rivers (Fig. 1). The population is *ca.* 145 000 (2018). The region comprises areas of environmental importance such as Natural Park of Doñana and Natural Area Marismas del Odiel, considered biodiversity hotspot at world level (Myers et al., 2000).

Historically, the economic activity was focused on mining (developed at the north of the region), agriculture and fishing. Even so, during the XIX and XX centuries, Huelva was considered one of the poorest regions of the country. So much so, Francis Forneau, researcher of the National Research Centre of France, described the economy in Huelva like: «an almost non-existent industrial sector, a declining mining sector, an archaic and underdeveloped agriculture due to the methodologies and ownership structures, with fishing in crisis due to the types of ships and non-existing harbours» (Founeau, 1980).

The economic precariousness derived in a high mortality rate due to a poor nutrition and infectious diseases affecting the population (smallpox, typhus). Considering the critical situation, the industrialization was supposed to enrich and modernize the region, improving the life quality.

The euphoria among the inhabitants was growing as industries were settling. The industrialization seemed to be the way out of poverty, undernutrition, underdevelopment and unhealthiness. The acceptance of the industrialization was reflected on the editorial of the Odiel Journal in January 1964: «Because Huelva, with its history and its riches, natural and man-made ones produced by industry, will not be envious of any big Spanish capital ».

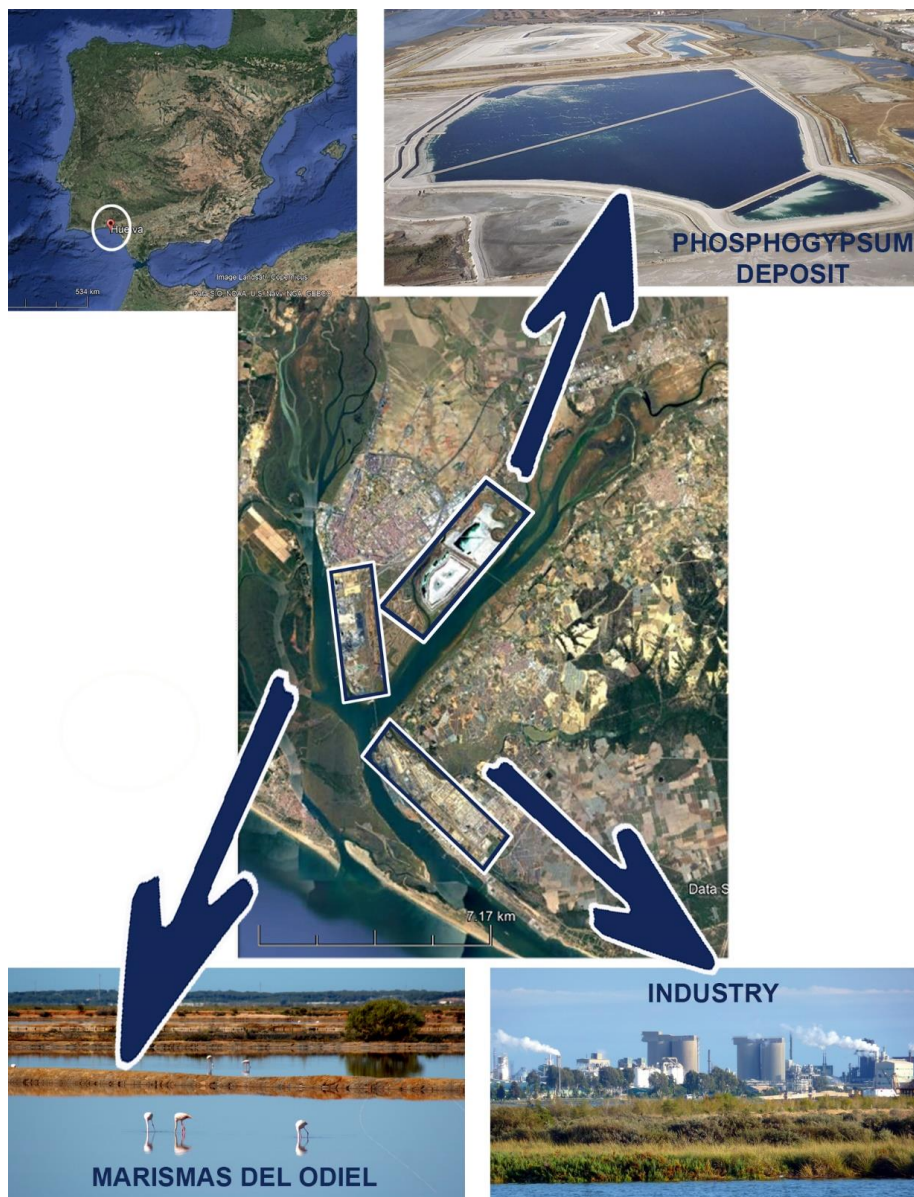


Fig. 1. Location of the city of Huelva. Main natural areas, phosphogypsum and industrial estates.

The environmental pollution derived from the industrialization became visible very soon (just 6 years later, in 1970) and the population began to complain. Dr. Vargas, the former Provincial Health Officer, was interviewed about the industrialization in Huelva. To the question regarding derived pollution he answered: «The studies on the Odiel River have proved that there are no pollution problems by now. The discharge of slags and phosphogypsum derived from different industrial processes are

effectively helping to refill large areas of marshlands which, in the future will enable its reclamation » (*Odiel*, 1970). There were just a few or none newspaper publications about environmental pollution in the following years. Nevertheless, internal communications between official administrations reflected the *in crescendo* concerned among population (Sáenz Silván, 2005).

The increment of toxicological studies and the dissemination of those, made population feel empowered to claim a clean environment. At the same time, regulations were changing, stablishing lower emission limits. Even though, 50 years after the industrial poles were settled, Huelva was considered one of the most polluted cities in Europe by the European Parliament (European Parliament, 2010). The atmospheric pollution has caused such health concerns that the city of Huelva is a one of the three regions forming the well-known “triangle of cancer” of Spain (Huelva-Seville-Cádiz) (López-Abente et al., 2001). This fact was confirmed with an epidemiological study, in which a cancer map for Spain was originated in 2014, considering data from the Health System from 1989 to 2008 (López-Abente et al., 2014). The effects of industry are reflected in a higher rate of breast, prostate, bladder and lung cancer in the city of Huelva compared to other areas of the region and Spain (Viñas et al., 2017).

One of the industries settled in Huelva was devoted to the fertilizer production. In 1965 was announced as a source of progress and wealth. It was supposed to generate thousands of jobs positions thanks to the investment of «one thousand seven hundred millions of pesetas» (*Odiel*, 1964) (equivalent to 47 965 500 € nowadays). The industry, named FERTIBERIA, was considered the Spanish most important phosphate fertilizer producer with international presence. Due to the geographical location, Huelva was the most interesting city to stablish this type of industry. The pyrite mining at the north of the region would provide the sulphuric acid (H_2SO_4) needed for the production. The other raw material, the phosphoric rock (PR), could be and it was in fact, imported from the north of Africa.

The production process involved the generation of different residues: acid water (known as wastewater or process water) and phosphogypsum (PG). The generation of PG was massive, at a rate of 5 tons of PG per ton of PR treated. The huge amount of PG generated needed a dumping plan, which was promulgated between 1967 and 1968, approving the dumping in 720 ha of a marshland located just 500 m distance from the population. In 1997, the plan was renovated, approving the dumpling in a total of 1 200 ha of the same marshland, generating as well a 25 m high pyramidal stack connected to a surface evaporation pond. On contrast with the first dumping covering 720 ha and restored in 1992, the new structures included a perimeter channels in order to avoid potential leakages of process water. Notwithstanding, in 1998 the evaporation pond broke and 50 000 m³ of water process was incorporated to the estuary.

The ultimate goal of dumping PG was to help in the reclamation of the marshland, as Dr. Vargas said. Nonetheless, in 2010 the Spanish Audiencia Nacional banned the dumping and forced the company to restore the open-air piles (PG evaporation pond and PG pyramidal stack).

Four years later, in 2014, the open-air piles weren't restored. For this reason, several multitudinous demonstrations took place, demanding the PG to be moved from Huelva as soon as possible. It should be taken into account that there is a lack of information about atmospheric pollution derived from PG piles, therefore the option based on the PG movement seems to be the best one. Months later, the company presented the restoration plan, based on covering the bare PG with a thick layer of soil. Although the regional administration approved the plan, it was poor and not enough for public opinion. The population, still suffering health problems derived from industry, could not accept it. Thanks to the allegations made against the restoration plan, the project was finally rejected by the Junta de Andalucía.

It's going to be ten years since the Spanish Audiencia Nacional's resolution and the PG open-air piles have maintained its location and restoration have not started yet. Even though several demonstrations have taken place in the latest years, nothing has changed. Therefore, population in Huelva has been exposed for 50 years to a residue which potential atmospheric pollution is not known.

1.3. Phosphogypsum (PG)

1.3.1. Production

Phosphorous (P) is an essential element for life. It is a component of energy coins (ATP) and DNA. It is also present in bones and tooth. Due to its high reactivity, P is not found free in nature. Therefore, his main reservoir is the phosphoric rock (PR). It is also considered one of the element limiting the grow of plants, that is the reason why phosphoric acid (H_3PO_4) is one of the main fertilizer produced nowadays. The H_3PO_4 can be produced by the wet method or the dry method.

The dry method consists on the PR heating at high temperatures ($> 260\text{ }^\circ\text{C}$) in a furnace. This process generates a high quality H_3PO_4 with high purity levels. Due to the fact that this process requires a high energy cost, it is mainly used in the pharmaceutical industry, for detergents production and other industries not related to fertilizers (Fig. 2)

The wet process is the most widely used in the fertilizer industry, accounting for more of the 90% of the production (Tayibi et al., 2009). The process is based on the treatment of the PR with sulphuric acid (H_2SO_4) to obtain the H_3PO_4 . PG is generated

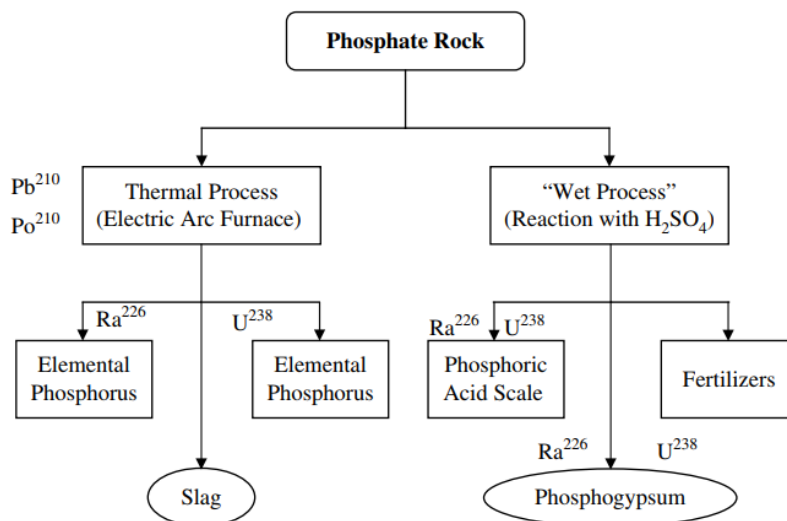


Fig. 2. Scheme of the phosphoric acid production (US EPA, 1993)

as residue (Fig. 2). Worldwide PG production is estimated to be 100 - 200 million tons every year (Yang et al., 2009). Most of it (85%) is stockpiled covering vast areas while the 15% of the PG generated is reused (Tayibi et al., 2009). For this reason, the PG management is a worldwide issue (Fig. 3).

The production of H_3PO_4 by the wet method generates more residues than PG. Acid water known as process water or wastewater is also generated. The process water was mainly transported to the centre of the evaporation ponds. In the case of Huelva, since



Fig. 3. Worldwide distribution of phosphogypsum deposits related to published data.

2010 water process is not produced, therefore neither dumping in the evaporation

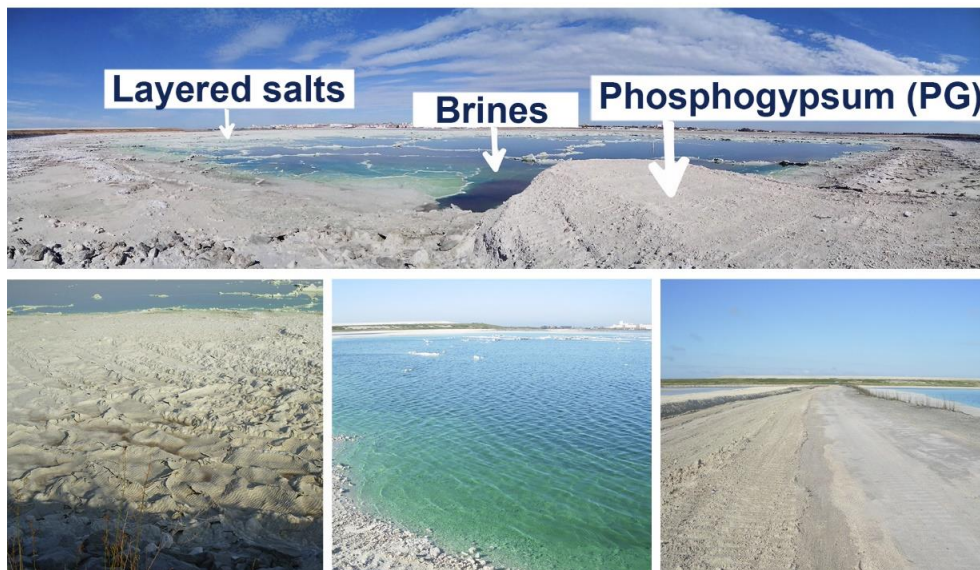


Fig. 4. Panoramic photography taken in the PG evaporation pond from Huelva (29/08/2014). Photography of exposed layered salts, brines and phosphogypsum (from left to right).

pond. After evaporation, layered salts, derived from the evaporation of the process water, were exposed. The interaction between layered salts and rainfall generates brines (Fig. 4).

1.3.2. Reutilization

Due to the large amount of this residue produced every year, the potential reuse is a developing field. The main studies are focused on the reutilization in agriculture and construction. The radioactive nature of the residue and its derived radiation dose absorbed are the main limiting factor for the different reuse fields.

Table 1. Summary of published works on PG reutilization

Field	Activity	References
Agriculture	Improvement of soil characteristics and/or fertilization	Abril et al., 2008 Abril et al., 2009 Papastefanou et al., 2006
	Biochar generation	Karim et al., 2009 Mahmoud and El-Kader, 2015 Turhan et al., 2008

Construction	Building construction (bricks)	Ajam et al., 2009 Jun Zhou et al., 2012 Maduar et al., 2011
	Cement / Concrete production	Singh M., 2002 Parreira et al., 2003 Altun and Sert, 2004 Taher et al., 2007 Lieberman et al., 2018
	Bitumen production	Shen et al., 2007 Cuadri et al., 2014
	Ceramic production	Contreras et al., 2018
	Atmospheric emissions controller	Cárdenas-Escudero et al., 2011 Contreras et al., 2015 Ding et al., 2019
Industry	REE recovery	Walawalkar et al., 2016 Kulczyka et al., 2016 Rychkov et al., 2018 Cánovas et al., 2019

1.3.2.1. Agriculture

The agriculture is one of the main path for the PG reutilization (Abril et al., 2008; Abril et al., 2009; Papastefanou et al., 2006). In this field, PG can be used as calcic amendment for the reclamation of sodic and saline soils; to prevent crusting, to promote water retention and as fertilizer (Saadaoui et al., 2017).

The PG stockpiled in Huelva has been used as calcic amendment for agricultural land over 30 years. The procedure was based on the soil application of a small amount of PG (20-25 mg/ha) every two years. The injection of PG to soil produced an important increment of ^{226}Ra concentration in soils compared to non-treated ones. Nonetheless, this increment on soils concentrations did not lead to the increase of concentrations, especially for Cd, in the crops (tomatoes). The concentration of this element is below the European Union limitation, even so, concentrations are one order of magnitude higher than those found in market (Abril et al., 2008).

Another danger derived from the use of PG in agriculture is the radiation dose received by workers during the product application. Some studies have been conducted concluding that, regarding the exhalation rate of ^{222}Ra in treated soils, the exhalation is not higher than the exhalation rate in non-treated soils. Therefore, the use of PG from Huelva in agriculture do not pose any risk, regarding ^{222}Rn exhalation, for workers even after 30 years of treatment (Abril et al., 2009).

Recent studies suggest the addition of PG, in small amounts, to other substances such banana peduncles or rice straw compost in order to produce sulphur rich biochars. The ultimate goal is to increase the soil productivity through the improvement of the pH,

cation-exchange capacity and water-holding properties among others. The mixture of PG and banana peduncles would originate a potassium-sulphur rich biochar, whose application to soil would minimize the leaching of fluoride and heavy metals, compared to raw PG (Karim et al., 2019). Besides, the application of PG mixed with rice straw compost could be useful to the remediation of soils with a high content of heavy metals (Mahmoud and El-Kader, 2015).

1.3.2.2. Construction

Another field for PG reutilization studied is construction. The PG can be used as stabiliser for Portland cement production, to create bricks and as bitumen modifier.

The PG improves the hydraulic properties of the Portland cement. The improvement is of especial interest for PG heated at 800 °C before the addition to Portland Cement. The benefit is due to the formation of the ettringite mineral, which improves the hardness of the cement and avoid its contraction (Taher et al., 2007). The fixation of hazardous elements from the brines using fly-ash with a safe calcium aggregate (p. eg. bivalve shells) can generates a good substitute for sand in the concrete production (Lieberman et al., 2018)

The possibility of manufacture bricks made from PG has been also studied in order to build dwellings. The addition of 25% tw (total weight) of PG to clay in the production

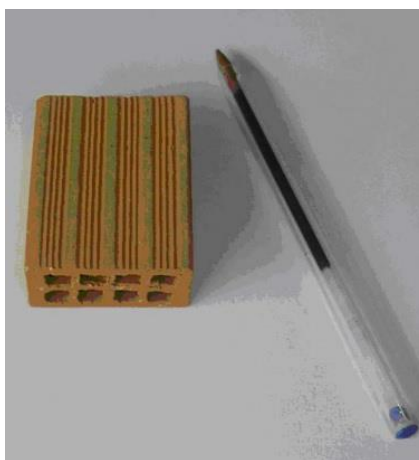


Fig. 5. Mini brick manufactured by Ajam et al. (2009) with 25% wt of PG.

of baked bricks could be useful to minimize the residue. The addition of a higher % could minimize the mechanical strength of the bricks (Ajam et al., 2009). Previous studies show that there is no radioactive risk for inhabitants, not even regarding ^{222}Rn inhalation (Saadaoui et al., 2017). Nonetheless, the experiments have been performed

using small dimensions baked bricks, being necessary a high resolution study with normal size baked bricks (Fig. 5).

Besides, a small amount of PG (10% wt) added to the bitumen manufacture can improve rheological properties of road. This avoid the deformation of the road, especially at high temperatures (Cuadri et al., 2014). Furthermore, it can be created a PG embedded filler by mixing PG and polypropylene to cast in situ concrete hollow floor structures, being cheaper than the use of reinforced concrete (Liu et al., 2019).

1.3.2.3. Industry

PG can be used in industrial processes to control CO₂ emissions by mineral carbonation. Several methodologies have been studied, such as the conversion of PG into portlandite, or the conversion into nano-calcium carbonate (Cárdenas-Escudero et al., 2011; Ding et al., 2019). Apparently this reutilization would lead to the reduction of the amount of waste worldwide, nonetheless a pre-treatment in which impurities are removed from the residue is needed.

During the last years, the recovery of rare earth elements (REE) from the PG has been widely studied. The facts that REE are critical elements whose principal reservoirs are mostly located in China and that PG contains a high content of REE, support the researches focused on the residue as an anthropogenic source of REE (Valkov et al., 2014; Cánovas et al., 2018). Furthermore, this would lead to a sharp decrease in the amount of waste worldwide. To do it, the most efficient extractable solutions are HNO₃ and H₂SO₄ (Walawalkar et al., 2016; Rychkov et al., 2018; Cánovas et al., 2019). Although some studies claim that the storage of PG is more economically efficient than the implementation of the technology needed for the REE recovery (Kulczycka et al., 2016), this is caused by a misinterpretation of environmental pollution derived from the residue. Nonetheless, Cánovas et al., 2019 conclude that the recovery process is highly economical.

1.3.3. Chemical composition

The PR is a NORM. Its radioactivity is derived from the ²³⁸U decay chain (²²⁶Ra, ²¹⁰Pb and ²¹⁰Po). The radioactivity is partially transferred to the PG in the wet process. Therefore, PG shows high concentrations of radionuclides derived from the ²³⁸U decay chain (Tayibi et al., 2009; Bolívar et al., 1998; Rutherford et al., 1996).

Several studies have been performed regarding radioactivity in PG from Huelva. Some concludes that 80% of the ²²⁶Ra contained in the PR is transferred to PG. Similar % are observed for ²¹⁰Po. On the contrary, the U is transferred to the H₃PO₄ and water process (Tayibi et al., 2009; Rutherford et al., 1996).

The chemical composition of PG depends mostly on the chemical composition of the treated PR and the quality of the H_2SO_4 used in the process. PG is mostly formed in more than 90 % wt by gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Tayibi et al., 2009) with impurities such as H_3PO_4 , monocalcium phosphate ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$); fluorides such as sodium fluoride (NaF), malladrite ($\text{Na}_2(\text{SiF}_6)$), criolite (Na_3AlF_6); and sulphate (SO_4^{2-}) (Rutherford et al., 1996).

Regarding trace elements, PG shows high concentrations of Ba, Sr, Cd, Cu, Zn, U and Ni, transferred also from the PR (Pérez-López et al., 2007). PG also shows high concentrations of REE (Borrego et al., 2004; Cánovas et al., 2019). It is worth noting that some elements are more concentrated in the PG than in the original PR. They are contained mostly in the mobile fraction, or in other words, in the bio-available fraction, which pose a risk to the nearby environments, especially water bodies (Pérez-López et al., 2007).

What is more, trace elements are usually associated to small particles, which favours the mobilization of elements through weathering or leaching (Rentería-Villalobos et al., 2010). The resuspension of fugitive particles derived from PG can pose a risk to nearby population through inhalation of toxic elements. Besides, the resuspension can also be a threat to nearby soils and vegetation (Rutherford et al., 1994).

PG produced in Huelva shows high concentration of Fe, Pb, Sb, Mn, V, Cu, Co, Ni and Cr compared to PG worldwide. Besides, it presents an anomaly of As, being concentrations one or two orders of magnitude higher than PG produced elsewhere (eg. Mulberry in Florida, USA). The anomalies can be caused by the high concentration of those elements in the pyrite used for the H_2SO_4 production in Huelva (Macías et al., 2017).

Similar to PG, the process water, layered salts and brines composition depends on raw materials (PR and H_2SO_4) and the efficiency of the process. There is a lack of information about the chemical composition of process water in literature, but it is acid ($\text{pH} < 2$) and shows high concentrations of F^- , PO_4^{3-} and trace elements (Battistoni et al., 2006; Lysandrou and Pashalidis, 2008).

Previous studies of brines from Huelva shows a similar chemical pattern to process water. Brines collected occasionally in PG evaporation pond shows an acid pH (1.42 ± 0.24), high electric conductivity (EC, 59.4 ± 4.32 mS/cm) and, high elemental concentrations. Besides, high concentrations of REE are also found. REE can be used as a tracer for derived pollution in solid phase (PG and layered salts) as well as in liquid phase (process water and brines) (Pérez-López et al., 2015).

The leaching of PG by rainfall or seawater generates acid solutions, named as acid leachates. These acid leachates can be incorporated to the estuary through tidal action or edge outflows. Acid leachates also show a similar pattern to brines, although

concentrations are three times lower and pH is slightly higher (2.03 ± 0.1) than brines (Pérez-López et al., 2015).

1.3.4. Environmental impact

The environmental impact derived from the stockpiled of PG can be classified in: impact on nearby waterbodies; impact on nearby soils; and, impact on air quality.

The impact on nearby waterbodies can be produced by the acidification due to anions, trace elements or radionuclides (Macías et al., 2017). The pollution of soils derived from the PG has been mostly studied regarding the agricultural lands where it is reused. Nonetheless, the potential pollution of nearby soils is possible due to the deposition of atmospheric particles derived from the PG. The study of atmospheric pollution derived from a PG deposit is focused on radioactivity doses absorbed by workers, direct exposure to gamma rays and, emission of toxic gases such as HF. Regarding atmospheric particles, there are a few studies on emission of particles containing toxic elements (eg. Ra, V and Cd) (Macías et al., 2017).

1.3.4.1. Impact on nearby water body

Historically, PG deposits have been settled nearby waterbodies (Tayibi et al., 2009), therefore the potential pollution to waterbodies have been widely studied. It is also considered as the main environmental impact issue and the main path for migrating particles from the stockpiled PG (Bituh et al., 2013).

Regarding the PG ponds disposed in Huelva, the studies conclude that the deposit can be a source of F⁻, Cr, Sr, Ti, U, V and REE to an already polluted estuary. The pollution is mainly produced by the leaching of toxic elements by seawater through tides and, the edge outflows originated by rainfall (Pérez-López et al., 2010; Papslioti et al., 2018). Considering the results of leaching test performed with PG from Huelva, it could be leaked to the estuary thousands tons of Sr, Ti and Cr (70 000, 1 100 and 1 200 t, respectively), hundreds tons of V (300 t) and almost one hundred ton of U (80 t) through edge outflows (Pérez-López et al., 2015; Pérez-López et al., 2010). Regarding pollution derived from the leaching produce by rainfall, the salt-marshes act as a natural barrier for pollutants due to their small particle size, which prevent the infiltration of leachates in depth. Nonetheless, the horizontal migration of the leachates can cause the pollution of the first 0.5 m of soil beneath the deposit, especially for P, that has proved to be a good tracer for PG derived pollution (Guerrero et al., 2019). The impact is mainly caused by the migration of acid leachates, both in depth and through edge outflows, originated by the interaction of PG and rainfall, it is assumed therefore, that the brines located in the centre of the PG pyramidal stack

and evaporation are not a source of pollution to the estuary (Papaslioti et al., 2018; Guerrero et al., 2019).

The potential hazard of PG on water bodies is not only derived from the leaching of trace elements, the radiological impact should be considered. In the case of Huelva, some studies conclude that the radioactive impact was the highest before 1997, when PG were directly dumped into the estuary. After the creation of the PG pyramidal stack and the evaporation pond, the concentration of radionuclides in the estuary decreased thanks to the adsorption through the estuary sediments, as well as the tidal transport (Villa et al., 2009). Hence, the sediments of the estuary are also polluted by the PG stockpiled. In addition to radionuclides, the estuary sediments are also enriched in REE, especially in the sediments deposited during the first phase of fertilizer production (until 1997) (Cánovas et al., 2019).

The future restoration plan proposed is similar to the one followed in the restoration of the first 720 ha deposited. Although the restoration was considered a success, leakages have been found in those areas (Pérez-López et al., 2016). Therefore, the input of toxic elements to the estuary derived from the edge outflows is not expected to cease after restoration. It is needed that the final restoration plan includes a proper and efficient isolation of the PG in order to prevent future leakages.

1.3.4.2. Impact on soils

The pollution on soils derived from the PG has been mostly studied regarding agricultural soils. In this context the concentration of radionuclides and toxic elements on treated soils, as well as in crops have been compared with non-treated soils and market products. The results show that the input on soils and the intake by crops do not pose a risk to population (Abril et al., 2008; Abril et al., 2009; Papastefanou et al., 2006).

Nevertheless, considering huge PG deposits covering vast areas (12 km² in Huelva), formed by large amounts of PG (100 Mt in Huelva), the potential pollution of nearby soils should be studied. The pollution can be caused by the atmospheric transport and subsequent deposition of fugitive particles derived from the residue. Some studies performed in nearby soils of PG deposit located in Turkey concluded that the increment on F⁻ and trace elements in soils concentrations was caused by the dispersion of PG particles. This increment was measured up to 15 km distance (Dartan et al., 2017).

Regarding soils from Huelva, it is difficult to associate pollutants to PG due to the different and numerous polluting industries located nearby the city. The soils near the industrial estates are characterized by high concentrations of trace elements such as

As, Pb, Cu, Cd, Zn, Cr, Ni and U. The last one is directly related to the PG deposit (Rufo et al., 2007; Caliani, 2012).

1.3.4.3. Impact on air quality

Due to the radioactive nature of the residue, the radioactivity derived from the PG has been widely studied, especially regarding the radioactivity dose received by the workers and nearby population.

Results show that pollution is mainly caused by the ^{222}Rn exhalation, especially in active piles (Bolívar et al., 2000; Mas et al., 2006). Nonetheless, the estimated radioactivity dose received by population in Huelva is lower than the limit of the International Commission on Radiological Protection. The radioactivity dose received by population should not exceed 1 mSv/y, being the estimated dose received by population in Huelva 349 $\mu\text{Sv/y}$. Regarding gamma radiation, the dose should not exceed 20 mSv/y, much higher than the dose received in Huelva (0.293 mSv/y) (Dueñas et al., 2010).

A few studies have been performed on atmospheric pollution regarding gases or fugitive particles. High concentrations of F and HF have been related to PG emissions. The highest concentration of this compounds are shown in the surroundings of PG ponds (Lewandowska et al., 2013) and in nearby vegetation (Borylo et al., 2013).

1.4. Atmospheric particulate matter (APM)

The atmospheric particulate matter (APM) is defined as the material suspended in the air in the form of solid particles or liquid droplets, with a size between 2 nm and 100 μm diameter (Finlayson-Pitts and Pitts, 1986). Aerosol is another term widely used. It is referred to the solid or liquid particles in air or another gas.

The classification of APM can regard its size or origin. The size defines the transportation (the path and distance spread) and also the penetration capacity in the respiratory track. On the other hand, the origin determines the composition and potential toxicity. Other classification depends on the potential chemical modification during transportation. In this way, there are primary particles, directly emitted by the source; and, secondary particles, originated in the atmosphere due to chemical reactions. The APM characterization is challenging due to depends on the study area, its natural characteristics (meteorology, environments, etc.) and the industries settled on the vicinity.

1.4.1. Size distribution

Atmospheric particles show an irregular shape. For this reason, the size distribution is performed depending on the aerodynamic diameter.

The aerodynamic diameter is the diameter of the spherical particle with a density of 1000 kg/m^3 and the same settling velocity as the irregular particle (Fig. 6). Therefore, particles equal in aerodynamic diameter can be different on dimension and shape.

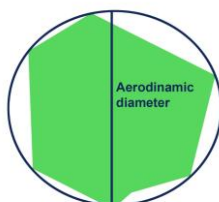


Fig. 6. Graphic description of aerodynamic diameter

The classification is performed in PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$, PM_1 , and ultrafine particles (UPF). These particles show aerodynamic diameters $< 10 \mu\text{m}$, $< 2.5 \mu\text{m}$, $< 1 \mu\text{m}$ and $< 100\text{nm}$, respectively.

Fine particles are those $< 1 \mu\text{m}$ diameter, including PM_1 and UPF, while coarse particles ($> 1 \mu\text{m}$ diameter) includes $\text{PM}_{2.5}$, PM_{10} , whose summation correspond to the total suspended particles (TSP). Among coarse particles are also included the depositional particles that have aerodynamic diameters $> 2\mu\text{m}$ and deposited by gravity action. The concentration of APM is usually measured in g/m^3 for suspended particles and in g/m^2 for depositional particles.

In Fig. 7 the main size distribution, sources and removal mechanisms of APM in the atmosphere are shown. In this thesis the focused will be on depositional particles, with size between $2\text{-}100 \mu\text{m}$, due to the fact that the resuspension by wind action and subsequent deposition of fugitive particles is the potential path in which PG fugitive particles can affect the air quality of a nearby urban area.

1.4.2. Origin and composition of APM

The origin of APM can be natural or anthropogenic.

Natural sources of APM includes volcanoes, water bodies, forest fire, seismic and geothermic activity, or, continental crust. These sources usually emit coarse particles.

Marine emissions, known as seas pray, are similar to marine water in composition, with high concentrations mostly of NaCl , KCl and CaSO_4 . The emission follows the

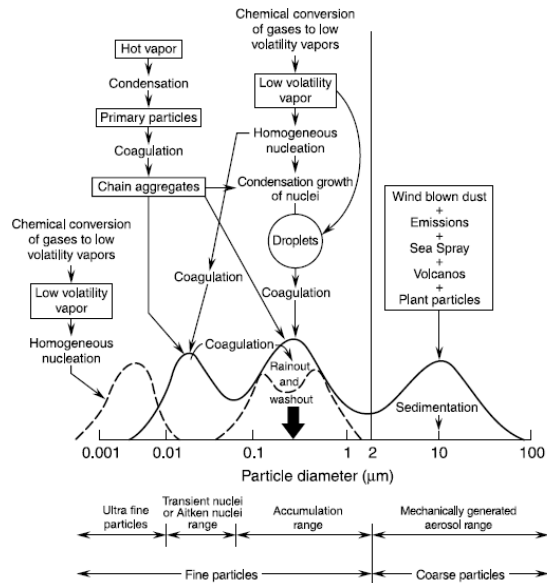


Fig. 7. Scheme of aerosol size distribution (Finalyson Pitts. 2000)

bubble bursting mechanism (Fig. 8), especially on the breakwater zones. For this reason, this source is important in coastal areas.

Volcanic emissions are the most important regarding concentration of particles emitted for both, troposphere and stratosphere. Volcanic plumes are mostly composed by SO_2 , HCl , HF and SiF_4 . These particles can be transported to long distances and affect remote areas, depending on the volcanic eruption. It is worth to remind the volcanic eruption that took place in Iceland in 2010. The volcano eruption, located in the Eyjafjalla glacier, caused the airports of 21 countries to close down due to the giant ash plume emitted. The European air traffic was a chaos for 5 days.

The continental crust is also a source of AMP due to the erosion by wind action. The resuspension of desert dust (e.g. Saharan desert) or the resuspension of local soils are a source of Si, Ca, Mg, or Fe among others. The resuspension and long-range transport



Fig. 8. Graphic description of the bubble bursting mechanism for sea spray generation.

of these elements can be beneficial as they fertilize remote forest areas (e.g. Amazon Rainforest is fertilized by Saharan dust). Nonetheless, there is a possibility that soils are polluted by anthropogenic activities (p.e. industrial pollution). If soils are polluted by industries, the resuspension and subsequent deposition of toxic elements derived from human activities should not be considered as natural source.

Industrial emissions (channelized or fugitives) and traffic emissions (emitted directly by the exhaust and non-exhaust emissions) are related directly to human activities, therefore considered anthropogenic emissions. The particles emitted in this processes are small, mostly fine particles.

The composition of industrial emissions is strongly dependent on the type of industry and process. For example, Cu-smelters emissions are composed mostly for As, Cu and Zn; on the other hand, petrochemical activities are a source of SO₂, organic volatile compounds (VOCs) and CO₂; the production of fertilizers cause the emission of fluorides and NH₃; or, a paper factory emits mainly organic compounds such as dicloromethane and benzene.

Finally, traffic is a source of APM through exhaust and non-exhaust emissions. The first one is derived from the fossil fuels combustion (CO₂ and NO_x), while the non-exhaust emissions are derived from the tear of breaks, tyres and roads and composed mainly by Ba and Sb.

1.4.3. Effects on human health

The World Health Organization (WHO) claims that 4.2 million deaths every year are related to atmospheric pollution. The atmospheric pollution is general worldwide, being 91% of the world population exposed to levels of pollutants that exceed the WHO limitations. The human health affection is diverse, being focused mostly on the respiratory track. Among the effects several illnesses are found, such as the chronic lung disease, lung cancer, ischemic cardiopathology, strokes or acute respiratory tract infection.

The particle size is of especial importance related to toxicity due to the fact that the smaller the particle size, the bigger is its penetration capacity. Particles bigger than PM₁₀ normally deposit in the upper respiratory track, especially in the nasal cavity. PM₁₀ particles can reach the tracheobronchial region, depositing in the larynx and trachea. The inhalation of PM_{2.5} particles means that these particles will reach the lungs, while PM₁ and UPF particles reach the alveolar region, where the gas exchange with the blood is performed (Fig. 9)

In order to properly asses the toxicity of AMP, besides the particle size, it is also very important the composition, which is often describe as a complex cocktail of elements.

Among the cocktail of elements toxic pollutants are normally found (e.g. Cu, Cd, Pb, As) (Moreno et al., 2006).

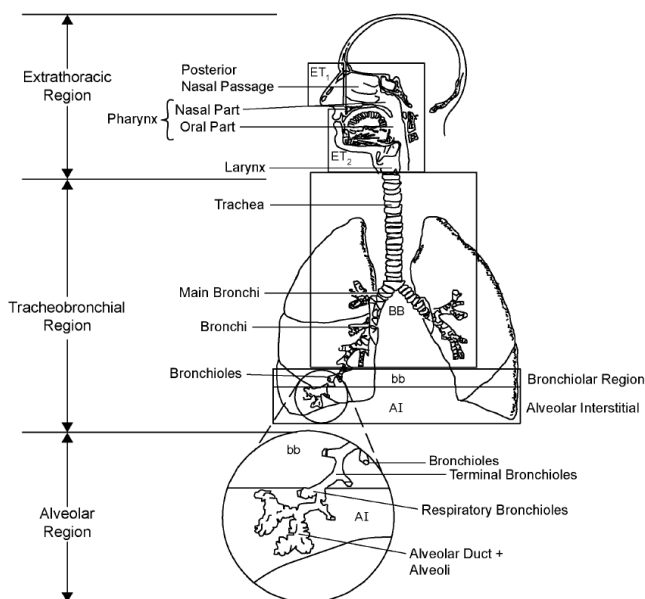


Fig. 9. Scheme of the human respiratory track (EPA, 2004).

1.5. Atmospheric pollution in Huelva

Since the 60s, the city of Huelva has been highly industrialized. The industrialization consisted in two industrial estates a few km distance from the city centre (Fig. 1). Among the industries, the second biggest Cu-smelter of Europe was established. Other industries settled in Huelva are the fertilizer industry, petrochemical industry, pigment industry and energy production industry. Besides, traffic is also a source of atmospheric pollution in the city, affecting air quality monitor stations.

The SO₂ emissions derived from industrial activity has historically impact on the city, due to SW wind transportation, especially in summer when SW is the main wind direction (Querol et al., 2002). The industrial plumes, besides SO₂, are highly concentrated in As, Se, Bi, Cu, Zn, Pb and P among others (Fernández-Camacho et al., 2010). The exceedances of the annual EU air quality target regarding As (6 ng/m³) was common in the past reaching 71.2 ng/m³ during the period 2001 – 2008. On the contrary, current average concentrations (2014 - 2015) remains in 2.8 ng/m³ (de la Rosa et al., 2010; Sánchez de la Campa et al., 2011; Sánchez de la Campa et al., 2018).

The relation between atmospheric pollution and industrial emissions is also reflected in the decrease of concentrations after the implementation of abatement techniques. For example, SO₂ spikes concentrations decreased from 350 µg/m³ to 150 µg/m³ in 14 years. Besides, PM₁₀ and PM_{2.5} concentrations have decreased in 0.97 µg/m³year and 0.06 µg/m³year respectively during 2001 to 2015 (Sánchez de la Campa et al., 2018).

During the last decade, depositional particles have been characterized. These particles show high concentrations of As, Se, Bi, Cd, Zn and Cu (Castillo et al., 2013), similar to PM₁₀ and PM_{2.5} and UPF (Querol et al., 2002, Fernández-Camacho et al., 2010; Sánchez de la Campa et al., 2011b). The deposition of APM has led to the pollution of soils surrounding the industrial estates. For this reason, soils of Huelva are enriched in As, Sb, Pb, Sn, Ni and V, among others (Guillén et al., 2011).

1.6. Objectives

The main objective of the thesis is to study the influence of the industrial waste derived from a PG pond on the air quality of Huelva. For that purpose, four specific objectives have been selected:

- Geochemical characterization of long-term evolution of brines present in the PG evaporation pond. PG and layered salts have been geochemically studied in order to identify the mechanisms involved in the brines generation.
- Geochemical characterization of HF and HCl levels emitted by the residue (PG, layered salts and brines), as well as, levels in the surroundings areas of the PG evaporation pond and the city of Huelva.
- Previous study on APM pollution through household dust.
- Geochemical characterization of fugitive particles derived from the PG evaporation pond and its spreading.

CAPÍTULO I.

Introducción

1.1. Motivación

Los logros evolutivos del ser humano se han basado en la modificación de la naturaleza para servir a fines antropogénicos. Desde la Revolución Industrial (siglo XVIII) se han desarrollado nuevas tecnologías demandantes de materias primas. Esto ha conllevado la contaminación del suelo, el agua y el aire. En 1987 Friedrich Engels describía la dominación sobre la naturaleza: <<el hombre con sus cambios [cambios ambientales] la hace servir a sus fines, la domina >> (Engels, 1987). Gracias al surgimiento de la ciencia ambiental y el desarrollo de investigaciones científicas, la conciencia ambiental surgió a finales del siglo XIX.

En el planeta todo está conectado, y cuando se trata de contaminación atmosférica es aún más sencillo ver la conexión. Por ejemplo, la radiactividad generada en el accidente de Fukushima en 2011 alcanzó la provincia de Cáceres (España), a más de 10000 km de distancia en tan sólo 4 días (Baeza et al., 2012). Otra prueba clara de esta conexión es el polvo resuspendido del Sahara (África), que recorre 6000 km para llegar al Amazonas (América del Sur) y fertilizar sus suelos (Reichholf, 1986).

No obstante, también existe la contaminación local, que, si no se mide directamente a largas distancias, incrementan la contaminación global y los efectos derivados de esta. En estos casos, los estudios de contaminación tienen una motivación social.

Si volvemos la vista a mediados del siglo XX, resulta sencillo recordar los episodios de smog fotoquímico. El más conocido, sobre todo en Europa, es el episodio que tuvo lugar en Londres (Reino Unido) en 1952, en el que murieron más de 12 000 personas. Las emisiones generadas por la quema de carbón a escala doméstica e industrial, y su reacción con la radiación, provocó una niebla muy tóxica que afectó a la población a distintos niveles. Tal fue el caos que el periódico lo describía así: «[...]apagó el centro de Londres y una banda de 40 millas de ancho. Todos los autobuses pararon a las 10 pm. Cientos de coches fueron abandonados. Miles de personas no recibieron leche»

(*The Telegraph*, 1952). A partir de estos episodios, la normativa cambió y se promovió el uso del gas en lugar del carbón. Unos años antes, en Los Ángeles (USA) se produjo otro episodio similar dando lugar a una Ley de Control de la Contaminación Atmosférica a finales de ese mismo año (1947). Conocer qué respira la población y cuáles son las fuentes resulta fundamental para posteriores estudios toxicológicos y, como se ha visto a lo largo de la historia, necesario para la creación de políticas y metodologías cuyo objeto sea la disminución de la contaminación.

A pesar de que los estudios sobre contaminación atmosférica derivada de la industria son numerosos, las industrias y residuos generados por estas son aún más cuantiosos y diversos, por lo que no se conoce la influencia de todos y cada uno de ellos. La motivación de esta tesis es estudiar con las últimas tecnologías disponibles la contaminación atmosférica derivada de un residuo industrial (fosfoyesos) localizado en mi ciudad natal (Huelva, España) a tan sólo 500 m de la población. Los resultados obtenidos pueden servir para futuros estudios toxicológicos que determinen la afección a la salud y seguridad de los onubenses.

1.2. Huelva. Contexto social

Huelva es una ciudad situada al suroeste de España en la confluencia de los ríos Tinto y Odiel con *ca.* 145 000 habitantes (2018). La provincia cuenta con una gran riqueza medioambiental. En ella se encuentran el Parque Natural de Doñana y la Reserva Natural Marismas del Odiel, considerados puntos clave de biodiversidad a nivel mundial (Myers et al., 2000).

La actividad económica estaba históricamente centrada en la minería (desarrollada al norte de la provincia), la agricultura y la pesca. No obstante, a finales del siglo XIX y primera mitad del siglo XX, Huelva era considerada una de las provincias más subdesarrolladas del país. Tanto es así, que Francis Fourneau, investigador del Centro Nacional de Investigación de Francia describía la economía de Huelva como “Un sector industrial prácticamente inexistente, un sector minero en decadencia, una agricultura arcaica y subdesarrollada tanto por los métodos de cultivo como por las estructuras de la propiedad, con una pesca en crisis por el tipo de barcos y las instalaciones portuarias inexistentes” (Fourneau, 1980).

La precariedad económica derivó en un alto nivel de mortandad debido a la nutrición deficiente y las enfermedades infecciosas que acuciaban a la población (viruela, tabardillo). Ante tan desolador escenario, la creación de industrias suponía la modernización y enriquecimiento del territorio y la población.

A medida que las industrias se fueron estableciendo en el polo, la euforia de la población crecía, viendo en estas industrias la salida de la precariedad, insalubridad y subdesarrollo, pudiendo leerse en el editorial del periódico local a finales de enero de

1964 «Porque Huelva, con su historia, con sus riquezas naturales y las creadas por el hombre a través de la Industria nada tendrá que envidiar a las grandes capitales españolas» (Odiel, 1964)



Fig. 1. Localización de Huelva. Fotografías de los enclaves naturales principales, depósito de PG v polos industriales

Sin embargo, en 1970, la contaminación derivada de la industria se hizo visible y el desencanto con los polos industriales se volvió notable entre los onubenses. Tanto era así que, en una entrevista concedida por el Jefe Provincial de Sanidad, el Dr Vargas Reguero, intentó tranquilizar a la población con sus declaraciones: «Los estudios realizados [...] en las aguas del Río Odiel [...] nos han demostrado que hasta el momento no existe problema [...] La eliminación de escorias o yesos resultantes de

los diversos tipos de actividades industriales [...] nos están ayudando de una forma eficacísima al relleno de extensas áreas de marismas que en el futuro, permitirán la recuperación de las mismas» (Odiel 1970). Poco más se habló sobre contaminación derivada de la industria en los años consecutivos, pero se conoce a través de comunicaciones internas entre administraciones la preocupación *in crescendo* de los habitantes de Huelva (Sáenz Silván, 2005).

A medida que los estudios toxicológicos y la demanda ciudadana de un medio ambiente más limpio crecían, la legislación sobre emisiones sufría cambios, estableciendo valores límites de emisión cada vez inferiores. No obstante, en 2010, casi 50 años después de la creación del polo industrial, el Parlamento Europeo consideraba a Huelva como una de las ciudades más contaminadas de Europa (Parlamento Europeo, 2010). Tal ha sido la contaminación atmosférica en la ciudad que, en 2001, el mapa del cáncer de España, realizado con datos de 1978 a 1992, encontramos Huelva en el llamado “Triángulo del Cáncer de España” (Huelva-Sevilla-Cádiz) (López-Abente et al., 2001), reafirmado con el mapa epidemiológico de municipios de 2014, con datos desde 1989 a 2008 (López-Abente et al., 2014). Además, en la ciudad hay una mayor incidencia en cáncer de mama, próstata, vejiga y pulmón en comparación con los otros municipios de la región y España (Viñas et al., 2017).

Una de las principales industrias establecidas en Huelva tenía por objetivo la producción de fertilizantes, y se anunciaba en 1965 como una gran fuente de progreso y riqueza, generando miles de empleos gracias a los «mil setecientos millones de pesetas» invertidos (Odiel, 1964). La empresa, llamada FERTIBERIA, se esbozaba como una de las mayores productoras de fertilizantes fosfatados de España con proyección internacional. Para esta industria, Huelva era un punto estratégico por la cercanía a la pirita, utilizada como fuente de ácido sulfúrico (extraída en las minas al norte de la provincia) y la cercanía a Marruecos, origen de la materia prima del ácido fosfórico (roca fosfórica).

En el proceso de producción se generaban como residuos agua ácida (agua de proceso) y fosfoyeso (PG, del inglés *phosphogypsum*), a una ratio de 5 toneladas de PG por cada tonelada de roca fosfórica tratada. La generación masiva de este residuo necesitaba de un plan de almacenamiento que llegó entre los años 1967-1968, autorizando verter PG en 720 ha sobre las Marismas del Rincón, a escasos 500 metros de la población. En 1997 a través de un Plan para la Ordenación de Residuos, esas 720 ha pasaron a ser 1200 ha con la creación de una pirámide de hasta 25 metros de altura conectada a una balsa de evaporación. A diferencia de las primeras 720 ha vertidas durante casi 30 años (restauradas en 1992), en el último plan se incluían medidas de protección como canales perimetrales que permitieran evitar salidas de borde. Sin embargo, el 31 de diciembre de 1998 se produjo la rotura de una de estas balsas, liberando 50 000 m³ de agua de proceso.

Como bien dijo el Dr Vargas, en un primer momento se vertió el PG con la idea de que ayudase a regenerar la marisma. Nada más lejos de la realidad, en 2010 la Audiencia Nacional prohíbe a la empresa en cuestión seguir vertiendo PG, y obliga a la restauración de las zonas aún expuestas (la pirámide de PG y la balsa de evaporación).

En 2014, debido a la inactividad de la empresa, se convocan movimientos ciudadanos para pedir, en una manifestación multitudinaria, la retirada de estos residuos. Se debe tener en cuenta que poco o nada se sabe sobre la afección a la atmósfera de los mismos por lo que los onubenses, liderados por asociaciones ecologistas, piden una solución definitiva e inminente. Ese mismo año, la empresa presenta un proyecto de restauración consistente en el tapado y aislamiento del residuo, proyecto que, aunque aprobado por el Ministerio de Medio Ambiente, no contenta a una población que sigue sufriendo los problemas sanitarios derivados de la industria. Como consecuencia de las alegaciones presentadas al proyecto de restauración y tapado de las balsas, en 2018 la Junta de Andalucía rechaza el proyecto. Casi 10 años han pasado desde que la sentencia del Tribunal Supremo obliga a Fertiberia a restaurar las balsas de PG, dicha resolución, a fecha de hoy, no ha sido ejecutada. Muchísimas movilizaciones ciudadanas se han llevado a cabo en estos últimos años, sin que nada haya cambiado. Y ya son más de 50 años (desde 1967) los que los onubenses están expuestos a un residuo de cuyas emisiones a la atmósfera poco se conoce.

1.3. Fosfoyeso (PG)

1.3.1. Producción

El fósforo (P) es un elemento esencial para la vida, componente de las monedas de energía (ATP) y del ADN. También forma parte de huesos y dientes. Debido a su alta reactividad, no suele encontrarse en estado libre en la naturaleza. Su reservorio principal son las rocas fosfatadas o fosfóricas.

Al tratarse de un elemento limitante para el crecimiento de la vegetación, el ácido fosfórico (H_3PO_4) se convierte en uno de los principales fertilizantes comerciales fabricados actualmente. Su producción puede llevarse a cabo a través de dos procesos: proceso térmico en seco y, proceso húmedo.

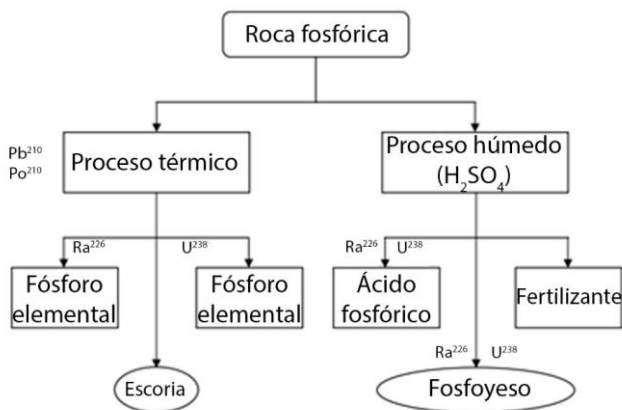


Fig. 2. Esquema de la producción de ácido fosfórico (UES EPA, 1993)

El proceso térmico consiste en el calentamiento en horno a altas temperaturas (>260 °C) de la roca fosfórica. De este proceso se obtiene el H_3PO_4 con mayor grado de pureza. Es un proceso que requiere una gran cantidad de energía, por lo que normalmente se emplea en la industria farmacéutica, detergentes, industria alimentaria y otros productos no relacionados con los fertilizantes (Fig. 2)

En el proceso húmedo, utilizado en el 90% de las industrias de este tipo (Tayibi et al., 2009), la roca fosfórica es tratada con ácido sulfúrico (H_2SO_4) con el fin de obtener H_3PO_4 . Como residuo se obtiene PG (Fig. 2). La producción estimada de PG a nivel mundial varía entre 100 – 280 millones de toneladas por año (Yang et al., 2009). La



Fig. 3. Distribución mundial de balsas de PG con estudios científicos publicados.

mayor parte de los PG generados (85%) es almacenada en balsas al aire libre, mientras que el 15% se reutiliza (Tayibi et al., 2009). Por tanto, el manejo de estos residuos es un problema a nivel mundial (Fig. 3)

En el proceso de fabricación del ácido fosfórico, además del PG se genera agua de proceso. El agua de proceso se transporta al centro de la balsa de evaporación. En el caso de Huelva, a partir del 2010, el agua de proceso dejó de verterse, aflorando en el lecho, tras la evaporación, sales bandeadas derivadas de la precipitación del agua de proceso. Las sales bandeadas interactúan con el agua de lluvia generando lo que en este proyecto denominamos salmueras (Fig. 4)



Fig. 4. Fotografía panorámica tomada en la balsa de evaporación en Huelva (29/08/2014). Fotos de sales bandeadas, salmueras y PG (de izquierda a derecha).

1.3.2. Reutilización

Los posibles usos de este residuo es un campo de estudio actualmente en crecimiento. Las principales vías son la agricultura y la construcción. La radiactividad es el factor limitante para su reutilización en los distintos campos.

Tabla 1. Resumen de trabajos publicados sobre la reutilización de PG.

Campo	Aplicación	Referencias
Agricultura	Mejora de las características del suelo y su fertilidad	Abril et al., 2008 Abril et al., 2009 Papastefanou et al., 2006
	Generación de carbon ecológico	Karim et al., 2009 Mahmoud and El-Kader, 2015
Construcción	Construcción de edificios (ladrillos)	Turhan et al., 2008 Ajam et al., 2009 Jun Zhou et al., 2012 Maduar et al., 2011
	Producción de cemento y hormigón	Singh M., 2002 Parreira et al., 2003 Altun and Sert, 2004 Taher et al., 2007 Lieberman et al., 2018
	Producción de asfalto	Shen et al., 2007 Cuadri et al., 2014
	Producción cerámica	Contreras et al., 2018
	Control de emisiones atmosféricas	Cárdenas-Escudero et al., 2011 Contreras et al., 2015 Ding et al., 2019
Industria	Recuperación de REE	Walawalkar et al., 2016 Kulczyka et al., 2016 Rychkov et al., 2018 Cánovas et al., 2019

1.3.2.1. Agricultura

La agricultura es una de las principales vías de reutilización (Abril et al., 2008; Abril et al., 2009; Papastefanou et al., 2006). Dentro de este ámbito, los PG pueden ser utilizados como enmienda cálcica para la remediación de suelos sódicos y salinos; para prevenir el encostramiento y promover la retención de agua, y, como fertilizante (Saadaoui et al., 2017).

Los PG generados en Huelva se han utilizado como enmienda cálcica para suelos agrícolas durante más de 30 años. En este caso, la aplicación de una pequeña parte de PG (20-25 mg/ha) cada dos años ha provocado un aumento considerable de la concentración de ^{226}Ra , sobre todo en la superficie, comparado con los suelos no tratados. No obstante, las concentraciones de Cd en los cultivos (tomates), aunque

dentro de los límites establecidos por la Unión Europea, son un orden de magnitud superiores a los encontrados en el mercado (Abril et al., 2008).

Otra exposición derivada de la aplicación en agricultura es la dosis radiactiva absorbida por los trabajadores. Se han realizado este tipo de estudios relacionados con los PG de Huelva aplicados a cultivos de tomates, concluyendo que la tasa de exhalación de ^{222}Rn en suelos tratados con PG no es significativamente diferente a las encontradas en suelos no tratados. Por tanto, la aplicación de PG a suelos no deriva en un incremento de la dosis radiactiva por inhalación de ^{222}Rn en trabajadores, incluso tras 30 años de aplicación (Abril et al., 2009).

Recientes estudios sugieren la posibilidad de generar biocarbón a partir de PG. Su mezcla con otras sustancias, como pedúnculos de banana o compost de arroz, genera un biocarbón rico en sulfuros. Su utilización incrementa la productividad de los suelos al mejorar el pH, la capacidad de intercambio de cationes, y la capacidad de campo. En comparación con la utilización de PG solo, la aplicación de los biocarbonos ricos en sulfuro minimiza la lixiviación de F^- y metales pesados (Karim et al., 2019). Además, tiene aplicaciones en la remediación de suelos con un alto contenido en metales (Mahmoud and El-Kader, 2015).

1.3.2.2. Construcción

Una segunda vía de reutilización se centra en la construcción. En este ámbito el PG se ha valorado como estabilizador para la fabricación de cemento, su uso en la construcción (ladrillos, yeso) y, como bitumen para asfalto.

El PG puede utilizarse en la producción de cemento Portland para mejorar sus propiedades hidráulicas. Esto se consigue sobre todo con PG tratados a $800\text{ }^\circ\text{C}$. El beneficio está en que la adición de PG favorece la generación de un mineral llamado etringita. Su presencia mejora la dureza y evita la contracción del cemento (Taher et al., 2007). La fijación de elementos peligrosos contenidos en los brines utilizando cenizas volantes y un agregado cálcico (por ejemplo caparazones de bivalvos) puede dar lugar a un buen sustituto para la arena en la producción de cemento (Lieberman et al., 2018)

Se estudia también la posibilidad de utilizar PG en la fabricación de ladrillos cocidos. La sustitución del 25% de la arcilla por PG podría ser útil para minimizar las cantidades del residuo a nivel mundial. La incorporación de un % mayor podría disminuir la resistencia mecánica de los ladrillos (Ajam et al., 2009). Estudios previos indican que no existe riesgo radiactivo para habitantes, ni siquiera en inhalación de

^{222}Rn (Saadaoui et al., 2017). Sin embargo, la experimentación se ha llevado a cabo con ladrillos de pequeñas dimensiones, abriendo este campo de estudio a experiencias a mayor escala.

Una pequeña cantidad de PG (10% wt, peso total, del inglés weight total) añadida al asfalto puede mejorar las características reológicas de carreteras, dificultando su deformación, especialmente a altas temperaturas (Cuadri et al., 2014).

1.3.2.3. Industria

Además, se ha estudiado la conversión de PG en portlandita (Cárdenas-Escudero et al., 2011) y en carbonato nanocálcico (Ding et al., 2019). Su empleo como secuestradores CO_2 podría minimizar la cantidad de residuos a nivel mundial. Sin embargo, es necesario un pretratamiento para eliminar las impurezas contenidas en el residuo.

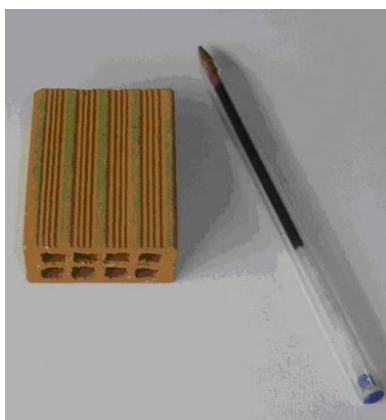


Fig. 5. Mini ladrillo fabricado por Ajam et al. (2009) con un 25% wt de PG

La recuperación de las REE contenidas en el residuo es una de las vías de reutilización más estudiadas en los últimos años. El hecho de que las REE son elementos críticos cuyos principales reservorios se localizan en China, y la alta concentración de estos elementos contenidos en el residuo, apoyan las investigaciones sobre extracción de REE (Valkov et al., 2014; Cánovas et al., 2018). Además, ayudaría a la disminución drástica de las cantidades de PG a nivel mundial. Parece que las soluciones más eficientes para extraer REE son HNO_3 and H_2SO_4 (Walawalkar et al., 2016; Rychkov et al., 2018; Cánovas et al., 2019). Aunque algunos estudios concluyen que el almacenamiento de fosfoyesos es económicamente más ventajoso que la implementación de las tecnologías necesarias para la recuperación de REE (Kulczycka et al., 2016), es posible que se deba a una interpretación errónea de la

contaminación derivada del residuo. Sin embargo, Cánovas et al., 2019, concluye que el proceso de recuperación es económicamente muy ventajoso.

1.3.3. Composición química

La roca fosfórica es un material NORM (material radiactivo de origen natural) cuya radiactividad proviene de la serie radiactiva del ^{238}U (^{226}Ra , ^{210}Pb y ^{210}Po). Parte de esta radiactividad se transfiere al PG durante el proceso húmedo. Por tanto, el PG también contiene altas concentraciones de radionúclidos pertenecientes a la serie radiactiva del ^{238}U (Tayibi et al., 2009; Bolívar et al., 1998; Rutherford et al., 1996).

Según estudios realizados en el PG originado en Huelva, más del 80% del ^{226}Ra presente en la roca fosfórica original permanece en el PG. Similares porcentajes se obtienen para el ^{210}Po . Sin embargo, se estima que el U tiende a permanecer en la fracción de ácido fosfórico obtenido y el agua de proceso (Tayibi et al., 2009; Rutherford et al., 1996).

La composición química del PG depende por tanto de la roca fosfórica empleada y la calidad del H_2SO_4 . Está compuesto en más del 90% wt por yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Tayibi et al., 2009) con impurezas como H_3PO_4 , fosfato monocálcico ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$), fosfato de calcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$); fluoruros como fluoruro de sodio (NaF), malladrita $\text{Na}_2(\text{SiF}_6)$, criolita (Na_3AlF_6); y sulfato (SO_4^{2-}) (Rutherford et al., 1996).

En cuanto a elementos traza, el PG presenta altas concentraciones de Ba, Sr, Cd, Cu, Zn, U y Ni, transferidas desde la roca fosfórica (Pérez-López et al., 2007). Otros elementos altamente concentrados en PG son las tierras raras (REE) (Borrego et al., 2004; Cánovas et al., 2019). Estos metales son transferidos desde la roca fosfórica. Lo curioso es que se encuentran más concentrados en el PG que en la roca original y, sobre todo, en la fracción móvil, por lo que supone un riesgo para ecosistemas cercanos, especialmente las masas de agua (Pérez-López et al., 2007).

Para más inri, los metales suelen estar asociados a partículas pequeñas lo que facilita la movilización por lixiviación y/o erosión (Rentería-Villalobos et al., 2010). Por tanto, la resuspensión de partículas de PG podría suponer un riesgo para la población cercana que puede inhalar los elementos tóxicos, así como para suelos y vegetación (Rutherford et al., 1994).

El PG generado en Huelva presenta concentraciones más altas de elementos como Fe, Pb, Sb, Mn, V, Cu, Co, Ni y Cr que otros PG. Además, contiene anomalías de As, presentando concentraciones uno o dos órdenes de magnitud superiores a las medidas en otros PG (p. ej. Mulberry en Florida (USA)). Estas anomalías pueden deberse a las altas concentraciones presentes en la piritita utilizada para generar el H_2SO_4 necesario para la producción de H_3PO_4 (Macías et al., 2017).

Al igual que el PG, el agua de proceso, las sales bandeadas y las salmueras dependen de las materias primas (roca fosfórica, H_2SO_4) y la eficiencia del proceso. Poco se conoce de las características químicas del agua de proceso, aunque de manera general presenta una alta acidez ($pH < 2$) y, concentraciones altas de F^- , PO_4^{3-} y metales (Battistoni et al., 2006; Lysandrou and Pashalidis, 2008).

Estudios previos de las salmueras de Huelva indican que siguen el mismo patrón químico que el agua de proceso. Las salmueras recogidas de forma puntual en la balsa de evaporación muestran un pH ácido (1.42 ± 0.24), alta conductividad eléctrica (EC entre 59.4 ± 4.32 mS/cm) y, altas concentraciones elementales.

Además, contienen altas niveles de REE, pudiendo considerarse un trazador para la contaminación derivada del residuo tanto en la fase sólida (PG y sales bandeadas) como en la líquida (salmueras) (Pérez-López et al., 2015).

La lixiviación del PG por agua de lluvia o agua marina también genera soluciones ácidas, denominados lixiviados ácidos, que se incorporan al estuario, bien por acción de las mareas o por salidas de borde. Estos lixiviados ácidos muestran patrones similares a las salmueras, aunque con concentraciones tres veces menores y pH ligeramente superiores (2.03 ± 0.1) (Pérez-López et al., 2015).

1.3.4. Impacto medioambiental

La contaminación ambiental derivada del almacenamiento de PG puede clasificarse en: contaminación a las masas de agua colindantes, contaminación a los suelos cercanos y, contaminación atmosférica.

La contaminación a las masas de agua suele darse por acidificación debido a aniones, elementos traza o radionúclidos (Macías et al., 2017).

En el caso de contaminación a suelos derivada de este residuo suele estudiarse enmarcada en los efectos de la adición de PG en agricultura. Sin embargo, también puede darse la contaminación de suelos cercanos a los depósitos debido a la deposición de material particulado atmosférico.

Por otro lado, los estudios sobre contaminación atmosférica derivada de los PG se centran en radiactividad y derivada inhalación por parte de los trabajadores, exposición directa a radiación gamma, emisión de gases tóxicos (HF) y, resuspensión de metales tóxicos (p.ej., Ra, V, Cd) (Macías et al., 2017).

1.3.4. Contaminación de masas de agua

Las balsas de PG se han establecido históricamente cerca de masas de agua (Tayibi et al., 2009), por lo que la contaminación potencial a estos medios ha sido la más estudiada, siendo el principal mecanismo de migración de partículas desde los depósitos de PG hacia el medio ambiente (Bituh et al., 2013).

En el caso de Huelva, este residuo aporta F⁻, Cr, Sr, Ti, U, V, y REE a un estuario históricamente contaminado por la minería. La lixiviación mareal de PG y las salidas de borde originadas por la lixiviación por lluvia son las responsables de esta contaminación (Pérez-López et al., 2010). Teniendo en cuenta los test de lixiviación y la composición química del PG, el aporte al estuario podría llegar a ser de miles de toneladas de Sr, Ti, y Cr (70 000, 1 100 y 1 200 t, respectivamente), cientos de toneladas de V (300 t) y casi 100 toneladas de U (80 t) (Pérez-López et al., 2015; Pérez-López et al., 2010). Con respecto a la contaminación de sedimentos, las marismas, compuestas por arcilla, actúan como una barrera natural para los contaminantes. Debido a su pequeño tamaño de partículas, previene la infiltración de lixiviados en profundidad. No obstante, la migración horizontal de los lixivios pueden provocar contaminación en los primeros 0.5 m de suelo bajo el depósito, sobre todo para P, el cual es un buen trazador de la contaminación derivada del PG (Guerrero et al., 2019). El impacto está causado principalmente por los lixivios originados por la interacción del agua de lluvia y el PG sólido, se asume, por tanto, que las salmueras contenidas en el centro de la balsa 3 y la pirámide de fosfoyesos, no suponen una fuente de contaminación para el estuario (Papaslioti et al., 2018; Guerrero et al., 2019).

La lixiviación no sólo ocurre para metales. El aporte de radionúclidos y derivado impacto radiactivo debe tenerse en cuenta. Los estudios indican que el impacto radioactivo en el estuario de Huelva era máximo antes de 1997, cuando se vertían los residuos directamente al estuario. Con la creación de la pirámide y el cese de vertidos directos, la concentración de radionúclidos se ha visto disminuida gracias a la adsorción en sedimentos y al transporte mareal de los radionúclidos (Vila et al., 2009). Se deduce por tanto que los sedimentos del estuario han sufrido también de contaminación derivada de PG. Además de en radionúclidos, los sedimentos del estuario están enriquecidos en REE sobre todo en los sedimentos depositados durante la primera fase de la producción de fertilizantes (hasta 1997) (Cánovas et al., 2019).

El aporte de REE al estuario por lixiviación de las mareas no se espera que disminuya una vez concluida la restauración, ya que este tipo de contaminación sigue dándose en las zonas restauradas. Es necesario que los futuros planes de restauración consideren un adecuado y completo aislamiento del PG (Pérez-López et al., 2016).

1.3.4.2. Contaminación de suelos

Como se ha comentado previamente, los estudios sobre contaminación a suelos derivada del residuo se centran en la afección a suelos agrícolas en los que se reutiliza el PG.

Su reutilización en agricultura implica el estudio del impacto radiológico en los suelos y cosechas, así como la incorporación de elementos tóxicos. Los estudios previos realizados con los PG de Huelva indican que el aporte no debe considerarse peligroso (Abril et al., 2008; Abril et al., 2009; Papastefanou et al., 2006).

No obstante, si hablamos de amplios depósitos de PG (12 km² en el caso de Huelva), generados con una gran cantidad de PG (100 Mt en Huelva), puede darse contaminación de los suelos cercanos por transporte aéreo y posterior deposición de partículas. En suelos cercanos a PG localizados en Europa (Turquía) se han medido altas concentraciones de F⁻ y metales hasta a 15 km de distancia debido a la resuspensión y posterior deposición (Dartan et al., 2017).

En el caso de Huelva es más difícil determinar las fuentes de los distintos elementos tóxicos en el suelo debido a las diversas industrias localizadas en la ciudad. Los suelos cercanos al polo industrial tienen una gran acidez y altas concentraciones de metales como As, Pb, Cu, Cd, Zn, Cr, Ni y U, estando este último relacionado directamente con el depósito de PG (Rufo et al., 2007; Caliani, 2012).

1.3.4.3. Contaminación atmosférica

Al ser un residuo radiactivo, la contaminación atmosférica derivada de su almacenamiento se centra en la radiactividad emitida y derivada dosis de radiación recibida por trabajadores y/o habitantes de núcleos urbanos cercanos.

Los estudios muestran que la principal afección viene dada por la exhalación de ²²²Rn, especialmente en balsas activas (Bolívar et al., 2000; Mas et al., 2006). Sin embargo, se estima que la dosis radiactiva recibida por la población de Huelva es muy inferior al límite recomendado por la Comisión Internacional de Protección Radiológica. Los habitantes de Huelva reciben una dosis de radiación de 349 μSv/y, siendo el límite 1 mSv/y. En cuanto a radiación gamma, el límite se sitúa en 20 mSv/y, muy por encima de los valores obtenidos para la ciudad de Huelva (0.293 mSv/y) (Dueñas et al., 2010).

Los estudios sobre emisiones de HF y F⁻ derivadas de este tipo de residuos son escasos, aunque se han relacionado incrementos en la concentración de F⁻ en aire ambiente a balsas de PG (Lewandowska et al., 2013) así como en la vegetación existente en la cercanía del residuo (Borylo et al., 2013). Sobre metales emitidos, poco o nada se sabe.

1.4. Material particulado atmosférico

Se define material particulado atmosférico (APM, del inglés atmospheric particulate matter) como «Cualquier sustancia a excepción del agua pura, presente en la atmósfera ... sólido o líquido bajo condiciones normales y cuyo tamaño se considera está comprendido entre los 2 nm y 100 μm de diámetro» (Finlayson-Pitts and Pitts, 1986).

Otro término ampliamente utilizado para definir el APM es “aerosol”. El aerosol es el conjunto de partículas líquidas o sólidas que se encuentran en aire u otro gas.

El APM puede clasificarse en función de su tamaño y de su origen. De su tamaño dependerá su transporte y alcance mientras que su origen determina su composición y posible toxicidad.

Una última clasificación responde a su posible modificación química en la atmósfera. Se distinguen entre partículas primarias y secundarias. Las partículas primarias se emiten directamente desde la fuente, mientras que las secundarias se originan en la atmósfera debido a reacciones químicas.

La caracterización del APM es un proceso complicado ya que este depende en gran medida de la zona de estudio y sus características naturales (meteorología, diferentes ambientes, etc.), así como de las actividades industriales que se realicen en la zona.

1.4.1 Distribución de tamaños

Las partículas atmosféricas suelen tener formas irregulares. Debido a esto, se clasifican en función de su diámetro aerodinámico.

El diámetro aerodinámico es el diámetro de una partícula de densidad 1 g/cm^3 que tiene la misma velocidad final que la partícula en cuestión a iguales condiciones ambientales (Fig. 6). Por tanto, partículas con el mismo tamaño aerodinámico pueden tener diferentes dimensiones y formas.

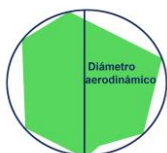


Fig. 6. Descripción gráfica de diámetro aerodinámico.

Encontramos entonces PM_{10} , $PM_{2.5}$, PM_1 y partículas ultrafinas (UFP, del inglés ultrafine particles), con diámetros aerodinámicos $<10\mu m$, $<2.5\mu m$, $<1\mu m$ y $<100\text{ nm}$, respectivamente.

Las partículas conocidas como finas son las que tienen tamaño menor de $1\mu m$, englobando PM_1 y UFP, mientras que las partículas gruesas (mayores a $1\mu m$) engloba $PM_{2.5}$, PM_{10} , las partículas en suspensión totales (TSP, del inglés, total suspended particles), y, partículas en deposición ($> 2\mu m$).

En la figura 7 se muestran los principales tamaños de partículas, sus fuentes y mecanismos de remoción en la atmósfera.

La unidad de medida de APM suele ser de g/m^3 para partículas en suspensión, y, unidades de g/m^2 para las partículas en deposición.

En esta tesis nos centraremos en el estudio de las partículas gruesas, especialmente las partículas en deposición o sedimentables (tamaños de entre $2\text{-}100\mu m$), ya que son

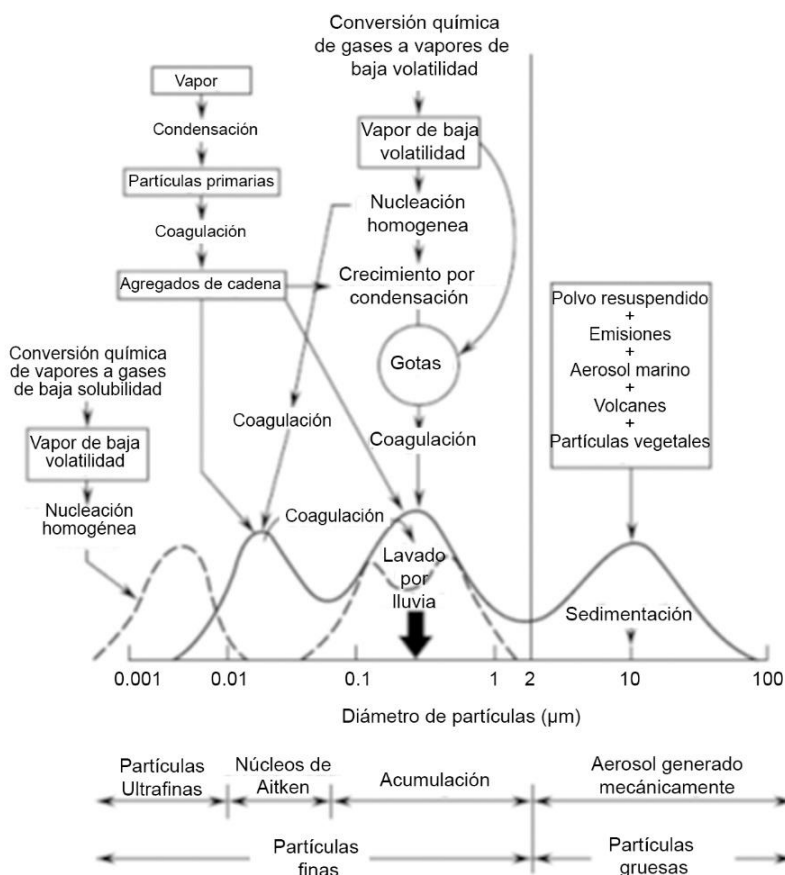


Fig. 7. Esquema de la distribución de tamaño en aerosoles (Finlaysson Pitts, 2000).

las partículas que pueden resuspenderse del PG por acción del viento y depositarse en la ciudad de Huelva.

1.4.2. Origen y composición del APM

El origen puede ser natural o antropogénico.

Las fuentes naturales de APM, o aerosoles, como volcanes, masas de agua, incendios, actividad sísmica y geotérmica, o, la corteza continental (por resuspensión), suelen emitir partículas gruesas (Fig. 7).

Las emisiones marinas, más conocidas como spray marino, suelen tener una composición similar al agua marina, principalmente NaCl, KCl y CaSO₄. Se forma por el mecanismo conocido como bubble bursting (Fig. 8), sobre todo en la zona donde rompen las olas.

Las emisiones volcánicas son las más importantes en cuestión de APM tanto para la troposfera como para la estratosfera. Las plumas volcánicas están compuestas principalmente por SO₂, HCl, HF and SiF₄. Estas emisiones son transportadas a larga escala y pueden afectar áreas mayores o menores según la erupción del volcán. Una



Fig. 8. Descripción gráfica del mecanismo bubble bursting para la formación de spray marino.

de las erupciones más importantes de la última década fue la del volcán islandés bajo el glaciar Eyjafjalla de 2010. La nube de cenizas emitida provocó el cierre de aeropuertos de 21 países sumiendo el espacio aéreo europeo en un caos durante 5 días.

Por último, otra fuente natural es la corteza crustal. Ya sea por resuspensión de suelos desérticos (p.ej. desierto del Sáhara) como por la resuspensión de suelos locales. Este APM suele estar compuesto por Si, Ca, Mg, Fe, etc. Como comentamos anteriormente, este tipo de elementos pueden servir como nutrientes para zonas forestales lejanas (p.ej. el polvo sahariano fertiliza el Amazonas). Puede darse el caso de que los suelos locales estén contaminados debido a fuentes antropológicas (p.ej. industrias), y, en ese caso, no se puede considerar un aporte natural.

La actividad humana (origen antropogénico) es responsable de las emisiones industriales, (canalizadas y/o fugitivas), vehiculares y relacionadas con el tráfico. Estas partículas suelen ser de pequeño tamaño, estando compuestas principalmente por partículas finas.

La composición de las emisiones industriales depende del tipo de industria y proceso que siga. Por ejemplo, la industria dedicada a la fundición de cobre emite As, Cu y Zn. La industria petroquímica emite principalmente SO_2 , compuestos orgánicos volátiles (VOCs) y CO_2 . La industria fertilizante emite fluoruros y NH_3 . La industria papelera emite sobre todo compuestos orgánicos (p.ej. diclorometanos o bencenos).

El tráfico es otra fuente de APM, ya sea por emisiones directas de la quema de combustibles (CO_2 , NO_x) como por emisiones relacionadas con el desgaste de ruedas, frenos o vías de transporte (Ba, Sb, entre otros).

1.4.3. Efectos en la salud

La Organización Mundial de la Salud (WHO, del inglés world health organization) adjudica a la contaminación atmosférica 4.2 millones de defunciones al año. La mala calidad del aire es algo generalizado, estando el 91% de la población expuesta a niveles que sobrepasan los límites de la WHO. Los efectos en la salud son diversos,

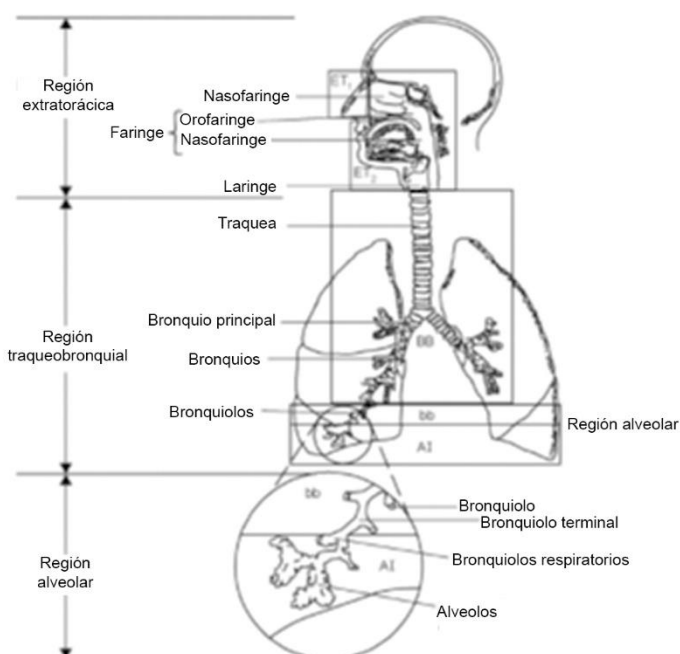


Fig. 9. Esquema del aparato respiratorio humano (EPA, 2004).

entre ellos está la enfermedad pulmonar obstructiva crónica, el cáncer de pulmón, cardiopatía isquémica, infartos e infección aguda de las vías respiratorias.

El tamaño de partícula es un factor importante en relación a la toxicidad ya que, a menor tamaño de partícula, la capacidad de penetración en el sistema es mayor. Las partículas $> PM_{10}$ suelen depositarse en las vías altas del sistema respiratorio, sobre todo en las fosas nasales. Partículas PM_{10} pueden penetrar hasta la región traqueobronquial, depositándose en la laringe y la tráquea. Cuando respiramos $PM_{2.5}$ el alcance es mayor, pudiendo llegar estas partículas a los pulmones, mientras que PM_1 y UPF alcanzan la región alveolar, dónde se realiza el intercambio de O_2 con la sangre.

Otro factor a tener en cuenta es la composición. Debido a las diversas fuentes y reacciones que pueden tener lugar, la composición química del APM se describe como un cóctel complejo de diversos elementos, muchos de ellos tóxicos (p.ej. Cu, Cd, Pb, As) (Moreno et al., 2006).

1.5. Contaminación atmosférica en Huelva

Desde los años 60, la ciudad de Huelva ha sido altamente industrializada. Como resultado, dos polígonos industriales situados a escasos km de la población (Fig. 1) Entre las principales industrias encontramos la segunda fundición de cobre más grande de Europa, industrias fertilizantes, petroquímica, de pigmentos y una planta generadora de energía. Además, el tráfico es otra fuente emisora que afecta a las cabinas de calidad del aire.

Históricamente, las emisiones de SO_2 han impactado en la ciudad transportadas por vientos del SW, los principales vientos sobre todo en época estival (Querol et al., 2002). Las plumas industriales, además de SO_2 , presentan altas concentraciones de As, Se, Bi, Cu, Zn, Pb y P entre otros (Fernández-Camacho et al., 2010). Las superaciones del valor objetivo europeo de concentración de As en aire (6 ng/m^3) era muy común en el pasado, alcanzando valores de 71 ng/m^3 en el periodo 2001-2008. Sin embargo, las concentraciones actuales permanecen alrededor de 2.8 ng/m^3 (de la Rosa et al., 2010; Sánchez de la Campa et al., 2011; Sánchez de la Campa et al., 2018). La relación entre contaminación atmosférica y emisiones industriales también se refleja en la disminución de las concentraciones tras la implementación de técnicas de minimización. Por ejemplo, los picos de SO_4^{2-} han disminuido de $350 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ a $150 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ en 14 años. Además, las concentraciones de PM_{10} y $PM_{2.5}$ han disminuido en $0.97 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ año y $0.06 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ año respectivamente entre 2001-2005 (Sánchez de la Campa et al., 2018).

En la última década, las partículas en deposición se han caracterizado y muestran altas concentraciones de As, Se, Bi, Cd, Zn y Cu (Castillo et al., 2013), al igual que las

partículas en suspensión en PM_{10} , $PM_{2.5}$ y UFP (Querol et al., 2002, Fernández-Camacho et al., 2010; Sánchez de la Campa et al., 2011). La deposición de APM ha conllevado la contaminación de los suelos de la ciudad, contando éstos con altas concentraciones de As, Sb, Pb, Zn, Sn, Ni y V, entre otros (Guillén et al., 2011).

1.6. Objetivos

El objetivo principal de la tesis doctoral es el estudio de la influencia del residuo industrial (especialmente la evaporación de las salmueras) a la calidad del aire de la ciudad de Huelva. Para ello, se han fijado los siguientes objetivos específicos:

- Caracterización geoquímica de la evolución a largo plazo de las salmueras presentes en la balsa de evaporación. Caracterización geoquímica de PG y sales bandeadas con el fin de identificar los mecanismos que intervienen en la generación de salmueras.
- Caracterización de niveles de HF y HCl emitidos por el residuo (PG, sales bandeadas y salmueras) así como los niveles de estos contaminantes en los alrededores de la balsa de evaporación y la ciudad de Huelva.
- Estudio preliminar de la contaminación de APM a través de polvo doméstico.
- Caracterización geoquímica de partículas fugitivas derivadas de PG y su alcance en la ciudad.

CHAPTER II.

Geochemical characterization of layered salts and brines

2.1. PG deposit in Huelva

The production of phosphoric acid in Huelva and derived dumping of PG took place between 1967 and 2010. In the first years of the industrial activity, 20% of the PG produced were directly dumped into the estuary, while the rest (80%) were disposed over *El Rincón* marshlands, just 500 m distance from population. In 1988, the *Plan Corrector de Vertidos* was approved. The main objective of this plan was to regulate the discharge of PG, forbidding the direct dumping into the estuary. Derived from it, the PG evaporation pond was generated and afterwards, in 1997, the PG pyramidal stack. A total



Fig. 10. Zones of the phosphogypsum deposit in Huelva. Zones 1 and 4: restored areas. Zone 2: pyramidal stack. Zone 3: PG evaporation pond.



Fig. 11. Photographic evidence of brines evaporation in the evaporation pond.

area of 12 km² have been affected by this residue during the production period. In order to facilitate the management, the whole deposit was administratively divided in four main zones (Fig. 10)

The first zone generated was Zone 1. This area has been restored with a thick cover based on a layer of soil and vegetation. Derived from the dumping performed before 1998, PG efflorescence can be found in the perimeter of this zone, especially in the Tinto River margins.

The Zone 2 is known as PG pyramidal stack. The discharge in this area took place between 1997 and 2010. The PG form a pyramidal stack over 25 m high. In contrast to the other areas, the pyramidal stack is surrounded by perimeter channels owing to the collection of potential process water leakages (until 2010) and brines (since 2010). The marshland area used by the pyramidal stack is approximately 190 ha.

The PG evaporation pond corresponds to zone 3. It was created between 1988 and 1997. In the centre of the pond, the process water was disposed in order to evaporate. None protection measures surround the evaporation pond therefore is the most sensitive area to weathering. This is the study area of this project.

Finally, zone 4 was established before 1988. Similar to zone 1 was restored with a soil cover and vegetation. This zone is of special importance due to the disposal of ashes polluted with ¹³⁷Cs. The ashes were produce in an industrial accident in a stainless steel factory.

2.2. PG evaporation pond

The PG evaporation pond covers a total area of ca. 200 ha, approximately 60 ha contains brines. The evaporation pond was created with PG at a height of 5 m. The depth is variable, being the southwest edge the deepest one.

Before 2010, the process water generated during the fertilizer production was transported to the centre of the evaporation pond in order to evaporate under ambient conditions. Therefore, until 2010, there was process water continuously in the evaporation pond derived from the fertilizer production.

Since 2010, a Ruling of the Supreme Court banned the dumping of PG. For this reason, the production process was modified. Since then, the phosphoric acid was directly imported and the production of process water was stopped. Currently, layered salts in the bottom of the pond are visible in summer, especially in the south edge (Fig. 11). In the rainy season, from October to May, rainfall dissolves the layered salts originating brines, which will be evaporated by the end of summer, closing the cycle. Furthermore, occasional recharge with brines generated in other areas of the residue (e.g. PG pyramidal stack) have been observed in the SW end.

The chemical pattern of brines is similar to process water, being enriched in F⁻, among others (Battistoni et al., 2006; Lysandrou et al., 2008; Pérez-López et al., 2015). Nonetheless, there is a lack of information about the geochemical variation regarding evaporation, rainfall and recharge, as well as long-term evolution. Considering that every year a huge amount of brines is originated and evaporated, those should be considered as a potential source of gaseous HF. In order to characterize the potential emissions, it is needed a previous study on the geochemical evolution of the source.

2.3. Objective

The main objectives of the works presented in this chapter is the characterization of the long-term geochemical evolution of brines. The geochemical composition of layered salts and PG was performed owing to the study of the processes involved in the production of brines.

2.4. Methodology

Two sampling points (A and B) were selected in PG evaporation pond (Fig. 12). Once a week 0.5 L of brines was sampled in both points. Besides, a third sampling point representative of recharge was select (C sampling point). This point consists in a pump which transport brines generated in other areas into PG evaporation pond, next to point B. The recharge was performed occasionally, mostly after heavy rain events.

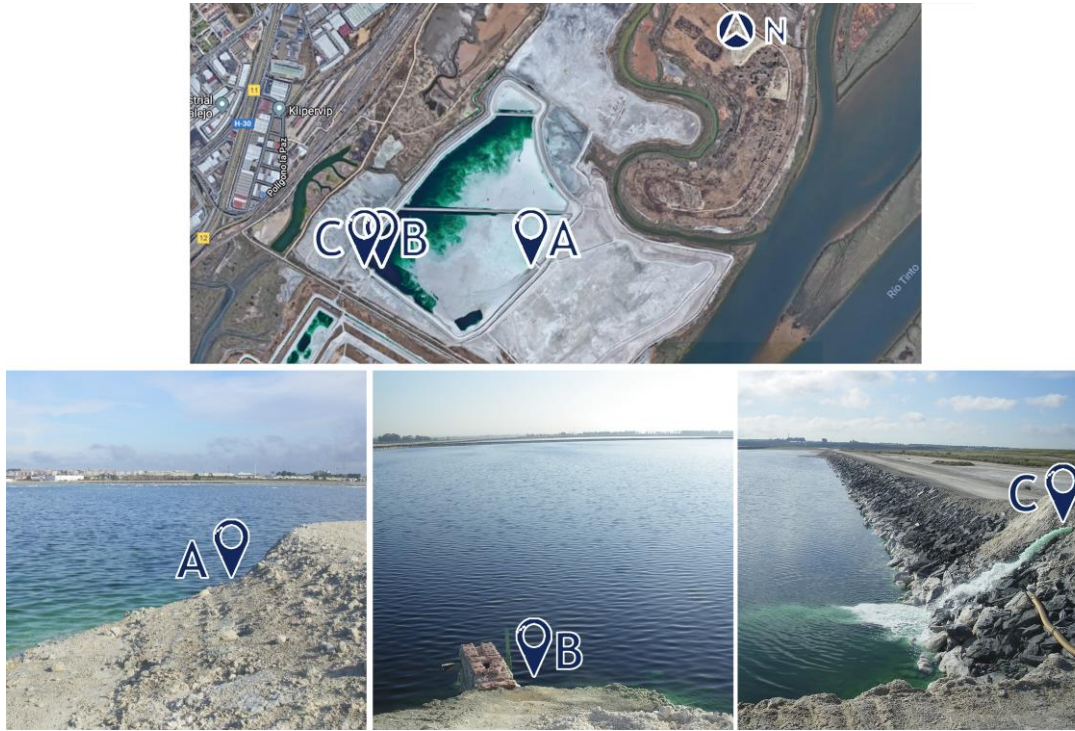


Fig. 12. Sampling points in PG evaporation pond.

Two tanks, in which 5 kg of layered salts and PG were disposed, were used to study the interaction of rainfall. The tanks were placed in the roof of the research building and 100 ml of leachates were collected after rain events (Fig. 13)



Fig. 13. Picture of the tank experiment with phosphogypsum (up), and layered salts (down).

Finally, ten samples of layered salts were collected in October 2016, coinciding with the minimum volume of brines in PG evaporation pond. Eight samples corresponded to layered salts (AS0, AS1, AS2, AS3, AS4, AS5, AS6 and AS7) and two corresponded to a mixture of PG and layered salts (PG+AS 1, PG+AS 2) (Fig. 14). Besides, three samples of PG derived from phosphate rock of different origins (Sahara and Togo) were analysed.

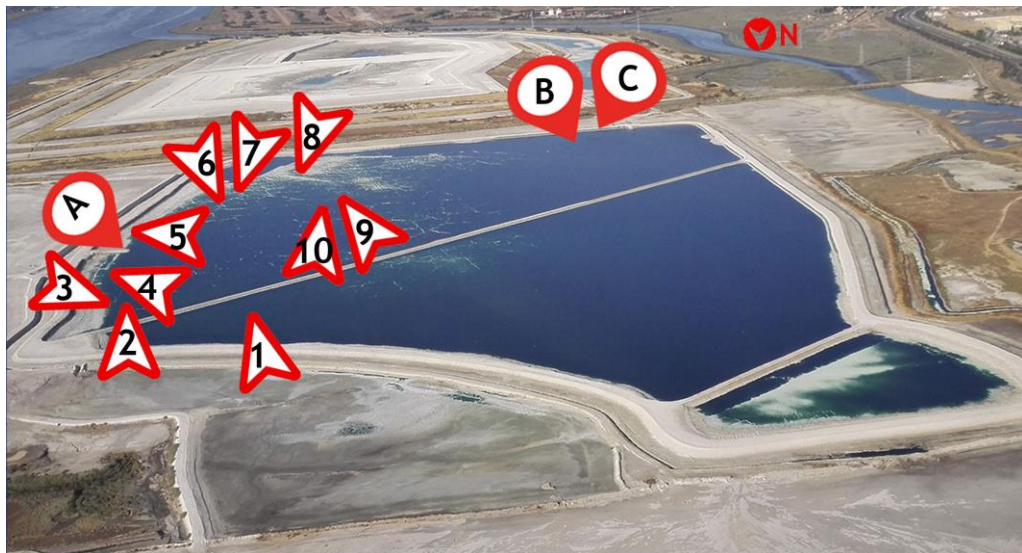


Fig 14. Sampling points of layered salts and PG: AS0 (1); AS1 (2); AS2 (3); AS3 (4); AS4 (5); AS5 (6); AS6 (7); AS7 (8); PG+AS1 (9); PG+AS2 (10). Besides, sampling point of brines are also represented.

Elemental concentrations of major and trace elements were measured by ICP-OES (Jobin Yvon Ultima 2) and ICP-MS (AGILENT 7900), respectively. The equipment calibration was performed using standard multielemental solutions with concentrations ranging from 1 - 250 $\mu\text{g/l}$ for ICP-OES and 0.05 - 100 mg/l for ICP-MS. To control the quality of layered salts and PG analysis, the standards AVG I and SARM 4 were used.

Ions concentration were measured by ion chromatography (Metrohm 883 Basic IC Plus). The equipment calibration was performed with standard solutions for anions and cations with concentrations ranging from 0.05 - 200 mg/l .

2.5. Results

The brines present in PG evaporation pond are acidic, with $\text{pH } 1.16 \pm 0.47$ in A, 1.28 ± 0.36 in B and, 1.24 ± 0.36 in C. Regarding major and trace elements, brines are enriched in F, Cl, SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , V, Cr, Zn and U. The concentrations are highly variable, for this reason, percentile 90 (p90) and percentile 10 (p10) are considered. The 10% of highest concentrations (p90) are associated to the end of summer, when the concentration

associated to evaporation (Fig. 15). On the other hand, p10 concentrations are associated to the dilution effect of rainfall (Fig. 15). The variation in concentrations is easily observed for U, with concentrations of 239 mg/l (p90) in summer, which dilute until 29

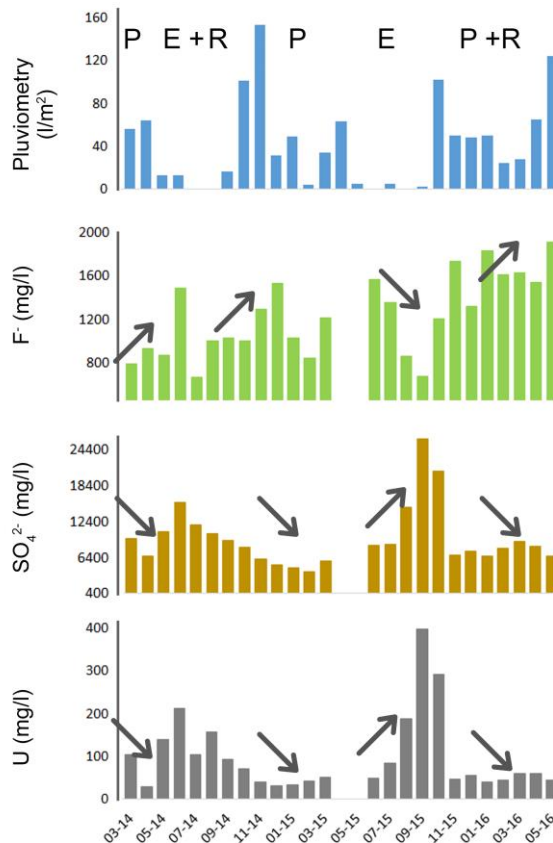


Fig. 15. Description of scenarios (Rainfall (P), recharge (R) and evaporation (E)) (Artc. 1)

mg/l (p10) after the rainy season. Other element showing a huge variation is V, with concentrations of 398 mg/L (p90) in summer and 32 mg/L (p10) after the rainy season (May). In May, brines present in A and in B sampling points are connected, showing similar concentrations in both points. The interannual variations are similar, supporting the cyclical chemical evolution of the deposit.

The element F present a different behaviour, with the highest concentration (p90) shown in May, while the lowest ones (p10) are shown in September. This is explained by the precipitation in malladrite to the layered salts in summer, due to overconcentration of brines derived from the evaporation. While during the rainy season, the malladrite is dissolved and F is incorporated to brines.

Depending on the season, the recharge can cause opposite effects. If the recharge takes place in the rainy season, it will lead to an increase in concentrations for most of the analysed elements. On the contrary, if the recharge is conducted in summer, the addition of brines to PG evaporation pond leads to the dilution of brines and subsequent decrease in concentrations. F shows the opposite behaviour, increasing concentrations with recharge in summer, probably due to the dissolution of malladrite and decreasing concentrations with recharge in the rainy season (Fig. 15).

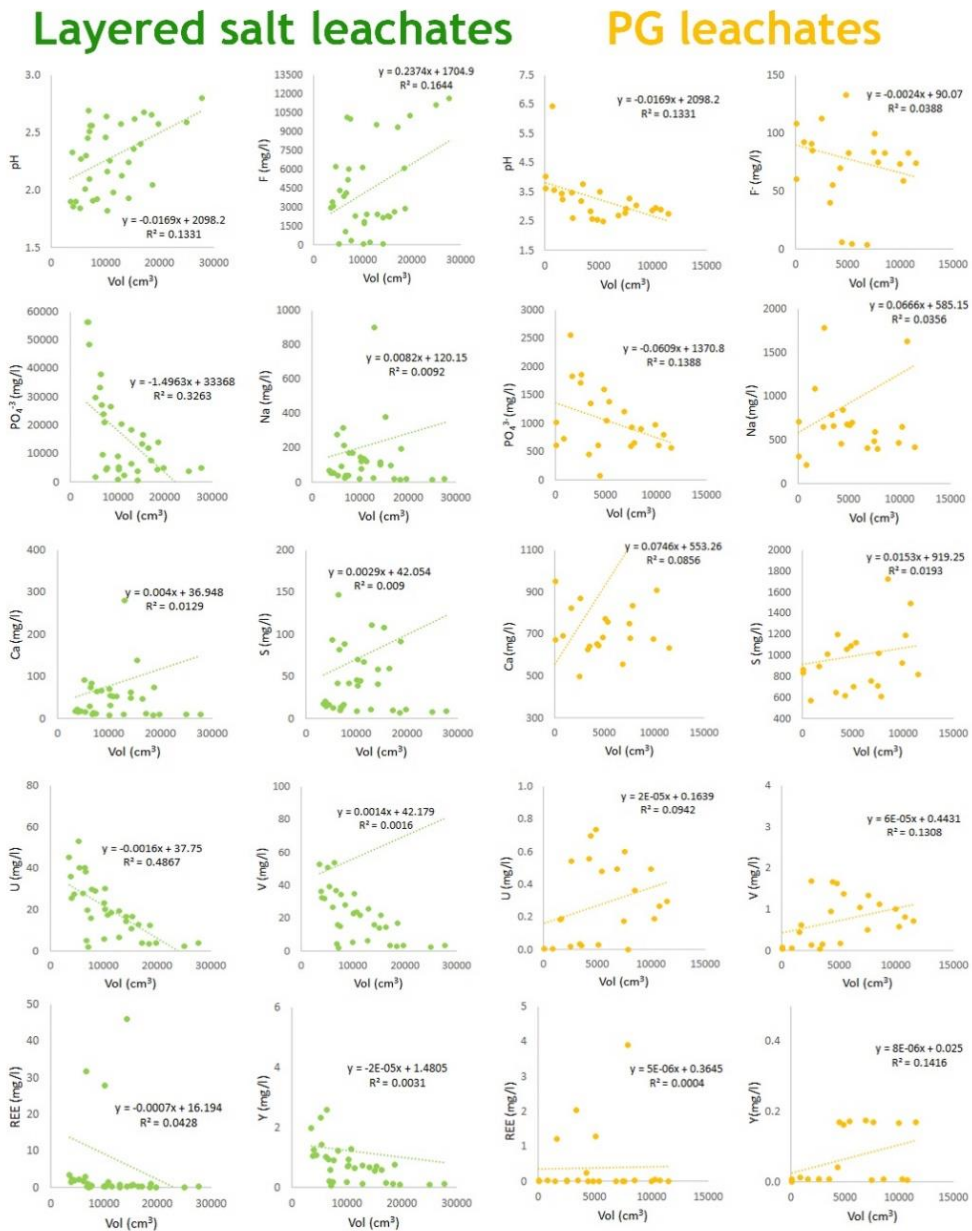


Fig. 16. Concentrations versus volume of accumulated precipitation (cm³) in the tank experiments.

The geochemical pattern of PG and layered salts is similar, with high concentrations of Ca and S, derived from the gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Layered salts show higher concentrations of Na and P, probably related to malladrite (Na_2SiF_6). Regarding trace elements, both types of samples show high concentrations of Sr and Cu. PG samples show also higher concentrations of Y and REE, while layered salts show higher concentrations of Cr, Zn, As, V, Zr, U and Cd.

Although PG and layered salts show a similar geochemical pattern, the lixiviation is different. Acid leachates of PG show slightly higher pH (3.2 ± 0.3) than acid leachates of layered salts (2.3 ± 0.8). The difference is caused by the higher concentrations of F^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^- and NH_4^+ in acid leachates of layered salts. F^- shows a huge difference between the two types of acid leachates, being the layered salts leachates 60 times more concentrated. On the other hand, the acid leachates of PG present higher concentrations of S, Ca, Mg and Na. Regarding trace elements, acid leachates of layered salts show highest concentrations of Zn, Sr, V, As, Cr and U. On the contrary, leachates of PG show higher concentrations of Ge and W (Fig. 16).

The result of the tank experiments proves that there is needed more than the leaching of PG and layered salts by rainfall to generate brines. Even if chemical patterns are similar in leachates and brines, concentrations are far lower in leachates than those in brines.

Layered salts are composed by a layer of gypsum+malladrite+phosphate (white colour) species, followed by a layer composed by gypsum+halite+malladrite+K-Fe (greenish colour) phosphates. This layer is followed by a wider layer of phosphate species, selenitic gypsum+Pb-S (greyish colour) and gypsum+malladrite±halite. At the bottom a wider layer formed by a mixture of the layers described above (white-grey) and malladrite-gypsum (Fig. 17). The main mechanism in which layered salts are formed is based on salt precipitation, shifts in the mineral-brine equilibria and selective re-dissolution of the soluble constituents. The results obtained with PHREE-Q indicate that the layered salts precipitation is highly dependent on the brines composition and therefore variable in time, depending mostly in rainfall and evaporation.



Fig. 17. Photography of layered salts

2.6. Conclusions

Brines derived from the PG evaporation pond of the PG deposit in Huelva show high concentrations of F^- among other elements. The geochemical anomalies are generated by several cycles of evaporation-precipitation-redissolution, originating a cycle in which interannual variation is similar.

Regarding seasonality, concentrations are higher in summer, especially in August and September, when high temperatures produce the evaporation of brines and subsequent concentration for most of the compounds and elements (e.g. SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , As, U, Cd, V and Cr). During the rainy season (from October to May), rainfall produces the dilution of brines and the decrease of concentration reaching its lowest between March and April.

The element F^- shows its highest concentrations in May, produced by the dilution of malladrite from layered salts in contact with rainfall. The increase tendency of rainfall during the latest years of the study, derived in an increase tendency of F^- concentrations in brines. Considering that average temperatures of May overcome $20\text{ }^\circ\text{C}$, this could be the month in which the evaporation of brines could produce a negative impact in the air quality of the city in a higher grade. In summer, F^- precipitates as malladrite in the layered salts and concentrations in brines remains constant until the next rainy season.

The results obtained in this work suggest the need of a specific treatment for brines and layered salts. To properly restore the PG deposit, layered salts and brines should be removed by the end of summer, coinciding with the lowest volume of brines. Once layered salts and remaining brines are removed and there is only PG at the bottom, the generation of brines after the rainfall is not probable.

CAPÍTULO II.

Caracterización geoquímica de sales bandeadas y salmueras

2.1. Depósito de PG en Huelva

La producción de ácido fosfórico en Huelva y el derivado vertido de PG comenzó en 1967. En un principio, el 20% de los residuos se vertían directamente al estuario, mientras que el 80% restante se disponía en la Marisma del Rincón, a escasos 500 metros de la población. En 1988, a partir de la aprobación del Plan Corrector de vertidos, se estableció una balsa de evaporación y una pirámide de PG. En total, 12 km² de marismas están afectados por este residuo. Administrativamente, el depósito se divide en 4 zonas (Fig. 10).

La zona 1 es la más antigua, estando sometida a restauración con una capa de suelo y vegetación. En la ribera de esta zona se pueden encontrar afloramientos de PG derivados



Fig. 10. División administrativa del depósito de PG. Zonas 1 y 4: áreas restauradas. Zona 2: pirámide de fosfoyesos. Zona 3: balsa de evaporación.



Fig. 11. Evidencias fotográficas de la evaporación de salmueras en la balsa de evaporación.

de las actuaciones llevadas a cabo antes de la aprobación del Plan Corrector de Vertidos. Además, en esta zona se han encontrado salidas de borde ácidas.

La zona 2 corresponde a una pirámide de PG de aproximadamente 30 m de altura generada a partir de 1997. Esta zona ha estado activa hasta la sentencia de la Audiencia Nacional en 2010. A diferencia del resto de zonas, está rodeada por un canal perimetral cuyo objetivo es recoger cualquier fuga de agua de proceso (hasta 2010) y salmueras (a partir de 2010). Esta zona ocupa aproximadamente 190 ha.

La zona 3 es más antigua que la zona 2 y se generó a partir de 1988. Se trata de una balsa de evaporación de poca altura (5-10 m) en cuyo centro se acumulaba el agua de proceso para evaporación. No tiene medidas de seguridad establecidas y por tanto es la que sufre mayor exposición a los agentes meteorológicos. Es en el estudio de esta zona, la balsa de evaporación, en la que se centra esta tesis.

Por último, la zona 4 se estableció previamente al Plan Corrector de vertido. Al igual que la zona 1, su restauración se ha llevado a cabo a partir de una capa de suelo y vegetación. Esta zona es de especial importancia debido a que en ella se vertieron cenizas contaminadas con ^{137}Cs . Estas cenizas se originaron en un accidente industrial en una planta destinada a la fabricación de acero inoxidable.

2.2. Balsa de evaporación

La balsa de evaporación es una zona de aproximadamente 200 ha, siendo la extensión máxima ocupada por salmueras aproximadamente 62 ha. Se trata de una balsa originada

a partir de PG con una altura de 5-10 metros. La profundidad no es constante en toda la balsa, siendo el extremo SW el que presenta una mayor profundidad.

Hasta 2010 el agua de proceso generada durante la fabricación del ácido fosfórico se transportaba al centro de la balsa de evaporación con el fin de que se evaporase. Debido a la continua producción hasta ese año, suponemos que el agua de proceso estaba presente de forma continua en la balsa de evaporación.

A partir de 2010, la prohibición de seguir vertiendo PG hace cambiar el proceso de producción, importando desde ese momento el ácido fosfórico. Por tanto, la generación y vertido de agua de proceso también cesa. Desde 2010 se pueden observar al final de la época estival sales bandeadas en el fondo de la balsa, visibles sobre todo en el extremo sur de ésta. Las sales bandeadas interaccionan con el agua de lluvia y generan salmueras, las cuales se evaporan al final de la época estival cerrando el ciclo (Fig. 11) Además, se ha observado una recarga aleatoria de salmueras originadas en otras zonas del residuo (p.ej. la pirámide de PG).

Se conoce que las salmueras tienen una composición química similar al agua de proceso, siendo ricas en elementos como el F⁻ (Battistoni et al., 2006; Lysandrou et al., 2008; Pérez-López et al., 2015). Poco se sabe sobre la variación de las concentraciones con la disminución del volumen de salmueras presentes en la balsa, así como de la variación interanual de concentraciones. Teniendo en cuenta que cada año un gran volumen de lixiviados se evapora, es interesante estudiar la posibilidad de que la evaporación de las salmueras sea una fuente de HF para la ciudad de Huelva. Sin embargo, para caracterizar las emisiones, es necesario conocer la evolución geoquímica del residuo.

2.3. Objetivo

El objetivo principal los trabajos es la caracterización geoquímica de la variación a largo plazo de las salmueras. La composición química de PG y sales bandeadas se estudia con el fin de identificar los procesos implicados en la formación de las salmueras.

2.4. Metodología

Con el fin de caracterizar geoquímicamente las salmueras presentes en la balsa de evaporación y su evolución temporal, se han seleccionado dos puntos de muestreo en la balsa de evaporación (Fig. 12). Semanalmente una muestra de 0.5 l de salmueras se recoge en cada punto de muestreo. A su vez, se muestrea un punto representativo de la recarga (una tubería). Esta tubería se activa ocasionalmente en función de criterios internos de la empresa.

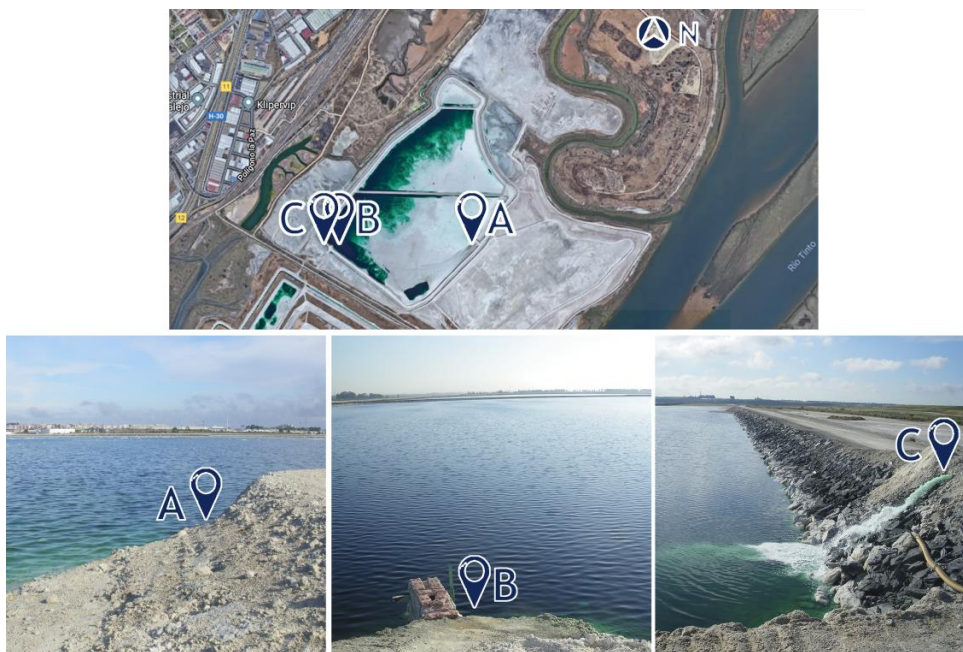


Fig. 12. Puntos de muestreo de salmueras en la balsa de evaporación.

Con el fin de conocer los mecanismos por los que se generan las salmueras, se disponen en dos tanques 5 kg de sales bandeadas y 5 kg de PG. Los tanques (Fig. 13) se sitúan en el techo de un edificio y se recogen 100 ml de lixiviados tras episodios de precipitación.

Por último, con el fin de caracterizar geoquímicamente PG y sales bandeadas presentes en la balsa de evaporación, se realiza un muestreo en octubre de 2016, coincidiendo con el volumen mínimo de salmueras en la balsa. Un total de 10 muestras se recogieron, 8 de ellas corresponden a sales bandeadas (AS0, AS1,



Fig. 13. Fotografía de PG y sales dispuestos en tanques.

AS2, AS3, AS4, AS5, AS6, AS7) y 2 de las muestras corresponden a una mezcla de sales bandeadas y PG (PG+AS 1, PG+AS 2) (Fig. 14.). Además, se analizan tres muestras de PG generados a partir del tratamiento de roca fosfórica de diferentes orígenes (Sahara y Togo).



Fig. 14. Puntos de muestreo de sales bandeadas y PG: AS0 (1); AS1 (2); AS2 (3); AS3 (4); AS4 (5); AS5 (6); AS6 (7); AS7 (8); PG+AS1 (9); PG+AS2 (10). Puntos de muestreo de salmueras: A, B y C.

Las concentraciones elementales se obtienen mediante ICP-MS (AGILENT 7900) para elementos traza e ICP-OES (Jobin Yvon Ultima 2) para elementos mayoritarios. La calibración de los equipos se realiza mediante soluciones multielementales estandarizadas con concentraciones entre 1 - 250 $\mu\text{g/l}$ para ICP-OES y 0.05 - 100 mg/l para ICP-MS. Para controlar la calidad de los análisis en el caso de las sales bandeadas se utilizan los estándares AVG I y SARM 4.

Las concentraciones de iones de las salmueras se miden mediante cromatografía iónica (Metrohm 883 Basic IC Plus). Este equipo también se calibra mediante soluciones estandarizadas para aniones y cationes con concentraciones entre 0.05 - 200 mg/l .

2.5. Resultados

Las salmueras presentes en la balsa de evaporación del depósito de PG en Huelva son ácidas, con $\text{pH } 1.16 \pm 0.47$ en A, 1.28 ± 0.36 en B y, 1.24 ± 0.36 en C. En cuanto a elementos mayoritarios y traza, las salmueras están enriquecidas en F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , V, Cr, Zn y U. Las concentraciones son muy variables, por este motivo, se comentarán el percentil 90 (p90) y percentil 10 (p10). El p90, o el 10% de concentraciones más altas,

se asocia a la época estival, cuando se concentran la mayoría de los elementos debido a la evaporación. Por otro lado, el p10 (10% de concentraciones menores) se asocia a la época lluviosa, cuando las salmueras se diluyen al interactuar con la precipitación. Esta variación se puede observar con claridad en el U, con concentraciones de 239 mg/L en verano que disminuyen hasta 29 mg/L en la época lluviosa. Otro ejemplo es el V, cuyas concentraciones varían de 398 mg/L en verano a 32 mg/L. En la época lluviosa, las salmueras presentes en los puntos A y B conectan, obteniendo similares niveles en ambas zonas. Curiosamente, la variación interanual es mínima, dándose concentraciones similares durante los tres años de muestreo tanto en verano como al final de la época lluviosa.

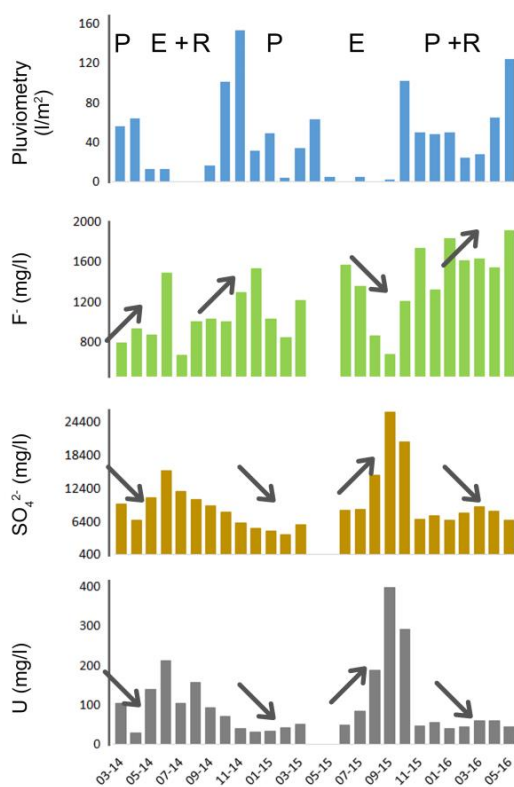


Fig. 15. Representación gráfica de escenarios (Lluvia (P), recarga (R) y evaporación (E)) (Artc. 2).

El elemento F⁻ tienen un comportamiento opuesto al resto, siendo las concentraciones p90 las medidas tras la época lluviosa y las p10 las obtenidas en verano. Este comportamiento se asocia a una precipitación en verano en sales bandeadas, mientras que en la época lluviosa se lixivian las sales, incorporando F⁻ las salmueras.

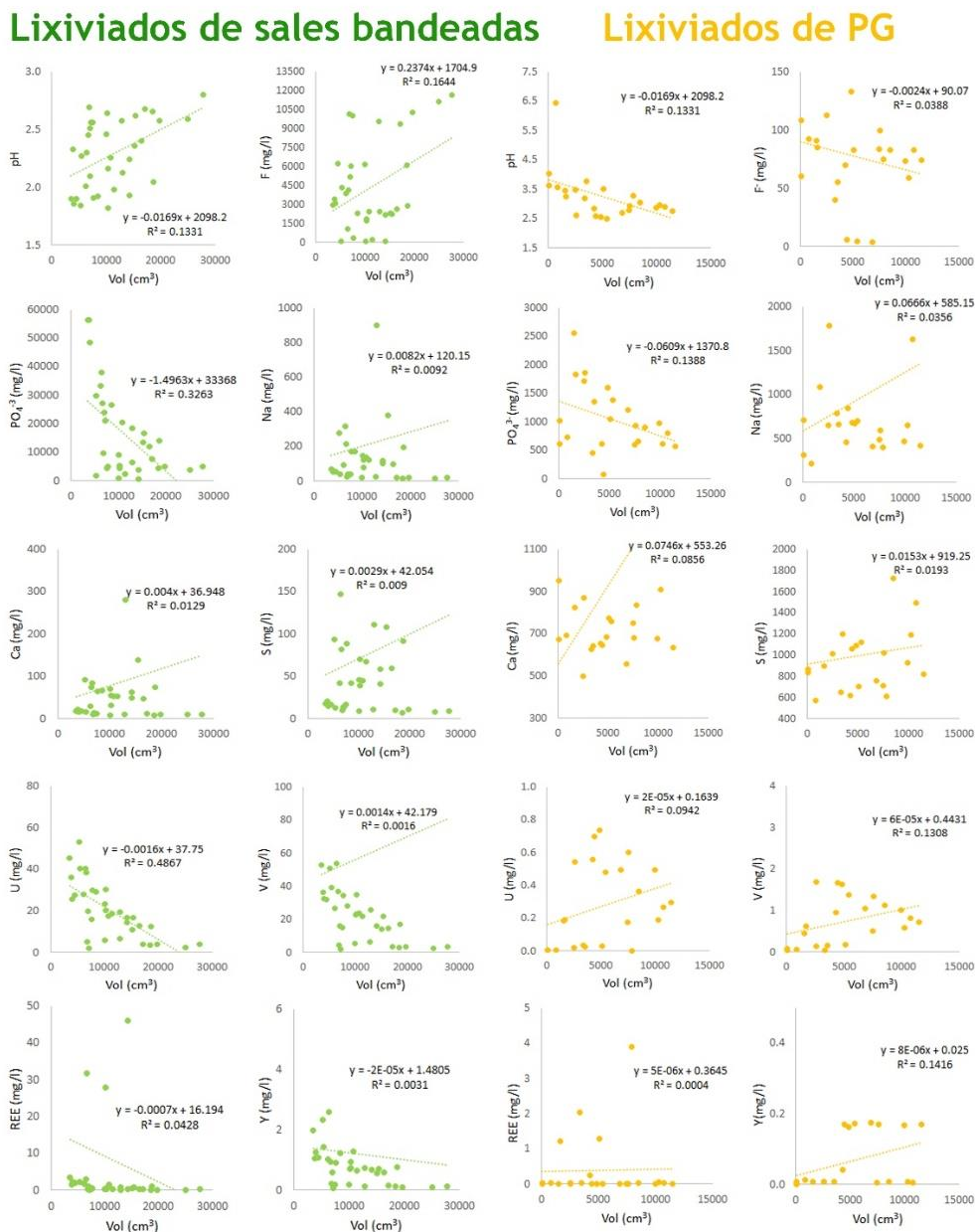


Fig. 16. Concentraciones versus precipitación acumulada (cm³) en los experimentos de lixiviación de bandeadas y fosfoyesos en taques.

La recarga produce efectos contrarios dependiendo de la estación en la que se produzca. Si la recarga se produce en el periodo lluvioso, se genera un incremento de las concentraciones. Sin embargo, si ésta se produce en la época estival, se observa una disminución en las concentraciones. Las concentraciones del elemento F⁻ varían de manera opuesta a los demás. La recarga en el periodo estival produce el incremento de

las concentraciones, probablemente debido a la dilución de la malladrita presente en las sales bandeadas. Por el contrario, la recarga en invierno produce una disminución de las concentraciones probablemente debido a la precipitación del mineral. Las variaciones asociadas a la precipitación, la evaporación y la recarga puede verse en la Fig. 13.

Las muestras de sales bandeadas y PG analizadas muestran un perfil químico similar, con un enriquecimiento en Ca y S, componentes principales del yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Las sales bandeadas, además, muestran altas concentraciones de Na y P, probablemente derivados del ácido hexafluorosilícico (Na_2SiF_6) contenido en el residuo. En cuanto a elementos traza, ambos muestran altas concentraciones de Sr y Cu. Las muestras de PG muestran concentraciones superiores de elementos como Y y REE. Por otro lado, las sales bandeadas tienen concentraciones superiores de Cr, Zn, As, V, Zr, U y Cd comparadas con las muestras de PG.

Aunque PG y sales bandeadas presentan un perfil químico similar, su lixiviación por agua de lluvia es diferente. Los lixiviados ácidos de PG presentan pH ligeramente superiores (3.2 ± 0.3) a los lixiviados de sales bandeadas (2.3 ± 0.8). Esta diferencia de pH está generada por las concentraciones superiores de F^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^- y NH_4^+ en los lixiviados de sales bandeadas. La diferencia es especialmente impactante para F^- , estando casi 60 veces más concentrados los lixiviados de sales bandeadas que los de PG. Por otro lado, los lixiviados de PG presentan concentraciones superiores de S, Ca, Mg y Na. En cuanto a elementos traza, los lixiviados de sales bandeadas presentan mayores concentraciones de Zn, Sr, V, As, Cr y U. Los lixiviados de PG presentan mayores concentraciones de Ge y W (Fig. 14)

Las sales bandeadas están compuestas por capas consecutivas. Se observa una capa blanca de yeso + malladrita + fosfatos seguida de una capa verdosa formada por yeso + halita + malladrita + fosfatos de K^+ -Fe. Esta capa está seguida por una capa grisácea más ancha de fosfatos + yeso selenítico + Pb-S y yeso + malladrita ± halita. Al fondo se observa una capa más ancha formada por una mezcla de las capas antes mencionadas: blanca – gris, malladrita – yeso (Fig. 17). El principal mecanismo por el que se forman las sales se basa en la precipitación, cambios en el equilibrio sales – salmuera y redisolución selectiva de los constituyentes solubles. Los resultados obtenidos con PRHEE-Q indican que la precipitación de sales bandeadas es muy dependiente de la concentración de salmueras y por tanto variable en el tiempo, dependiendo en gran medida de la lluvia y la evaporación.

Con respecto a la generación de estas salmueras, se comprueba gracias a los experimentos en tanques que la lixiviación de sales bandeadas y PG no es suficiente para generarlos. Aunque los lixiviados ácidos presenten un patrón químico similar, las concentraciones son muy inferiores a las obtenidas en las salmueras, así como el pH, que es ligeramente superior.



Fig. 17. Fotografía de sales bandeadas

2.6. Conclusiones

Las salmueras derivadas del depósito de PG en Huelva tienen altas concentraciones de F^- entre otros elementos. El origen de estas anomalías geoquímicas reside en ciclos continuados de evaporación-precipitación-redisolución, produciendo una estacionalidad en las que las concentraciones interanuales se mantienen relativamente estables.

Con respecto a la variación estacional, las concentraciones son superiores en verano, especialmente en agosto-septiembre, cuando las altas temperaturas causan a partir de mayo una evaporación de las salmueras y por tanto concentración de la mayoría de los elementos (e.g. SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , As, U, Cd, V and Cr). Entre octubre y mayo, el agua de lluvia provoca la dilución de las salmueras y la disminución de las concentraciones alcanzando el mínimo entre marzo y abril.

El F^- muestra un comportamiento opuesto al resto siendo mayo el mes que presenta las concentraciones más altas. Esto es debido a la existencia de malladrita en las sales bandeadas. La precipitación provoca la disolución de estas sales. Teniendo en cuenta que la temperatura máxima promedio de mayo supera los $20^\circ C$, este es el mes en el que la evaporación de salmueras podría generar un mayor impacto en la ciudad. En verano (de julio a septiembre) se da la precipitación de malladrita debido a la sobreconcentración y por tanto las concentraciones de F^- se mantienen estables en las salmueras, en torno a 1 g/l. En el periodo lluvioso, debido a la disolución de malladrita, las concentraciones superan los 3.8 g/l (p90). Además, el aumento de precipitación durante el último año de muestreo conlleva una redisolución continuada de la malladrita y por tanto niveles superiores de F^- en las salmueras, alcanzando el máximo de 5.5 g/l en febrero de 2017.

Los resultados obtenidos en este trabajo sugieren la necesidad de un tratamiento específico de las salmueras. Para ello, sería interesante retirarlas de la balsa de evaporación a final de verano, coincidiendo con el menor volumen presente. Además, la

retirada de sales bandeadas es de especial importancia para evitar la generación de nuevas salmueras en la época lluviosa.

ARTÍCULO N° 1

Lieberman R., Izquierdo M., Córdoba P., Moreno N., Querol X., Sánchez de la Campa A.M., Font O., Cohen H., Knop Y., Torres-Sánchez R., Sánchez-Rodas D.A., Muñoz-Quiros C., de la Rosa J.

The geochemical evolution of brines from phosphogypsum deposits in Huelva (SW Spain) and its environmental implications

Science of the Total Environment

Publicado en: 2019

Factor de Impacto de la revista (2018): 5.589

Factor de Impacto de la revista en cinco años (2018): 5.727

ARTÍCULO N° 2

Torres-Sánchez R., Sánchez-Rodas D., Sánchez de la Campa A.M., de la Rosa J.D.

Long term geochemical variation of brines derived from a major
phosphogypsum pond of SW Europe.

Journal of Environmental Management

Publicado en: 2020

Factor de Impacto de la revista JRC (2018): 4.865

Factor de Impacto de la revista en cinco años JRC (2018): 4.865

CHAPTER III.

Gaseous HF air concentrations and PG derived emissions

3.1. HF as atmospheric pollutant

3.1.1. Generalities and worldwide concentrations

A high percentage (75%) of F in atmosphere exists in the form of HF (Coleman et al., 2006). Despite the fact that F is one of the most electronegative elements in the periodic table, atmospheric HF can be considered as inert at concentrations below $8.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. For this reason, this compound is used as a tracer in long-range transport researches (Luo et al., 1994; Harrison et al., 2015). The inert character was studied in volcanic plumes, where concentrations decrease from $900 \mu\text{g}/\text{m}^3$ to $0.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in just 10 km. The decrease in concentrations was associated to atmospheric dilution (Aiuppa et al., 2006).

The deposition is also a removal mechanism for HF. The deposition velocity of HF at global level is 0 (US EPA CERL-037, 1997), probably due to the competition with compounds such as SO_4^{2-} or NH_4^+ (Lines et al., 1995). Nonetheless, considering the high solubility of the compound, there exists the possibility that the dilution of HF into the water droplets produce the acidification of wet deposition (Lewandowska et al., 2013). The residential time of HF in the troposphere is estimated to be 3.5 days (US EPA, 1997).

There are no regulations regarding HF concentrations in air. Nonetheless, the WHO recommends not to exceed $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in order to protect crops and cattle. To obtain a reliable measurement of HF concentrations in air is highly challenging. For this reason, a few studies on ambient air have been performed. Most of them report concentrations below the WHO recommendation. For example, global background concentration is estimated to be $3.0 \text{ ng}/\text{m}^3$ (Sloof et al., 1988), while concentrations up to $220 \text{ ng}/\text{m}^3$ have been recorded in California (USA). In urban areas there are a small percentage of measures overpassing $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.1 %) (Thompson et al., 2016).

Regarding the Spanish legislation, the RD 102/2011 set a target value of $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in 24 h and $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in 30 minutes.

3.1.2. Toxicology

HF is toxic. Its toxicity is between 1 and 3 orders of magnitude higher than common pollutants. Small releases of this compound can produce damage to livestock and vegetation in the surroundings (Weinstein et al., 1977), especially for aluminium smelters, fertilizer industries and PG ponds (Weinstein and Davidson, 2003; Lewandowska et al., 2013).

The HF is considered a corrosive and irritant gas of the respiratory track at low concentrations (Bertolini et al., 1992). When the compound reaches the bloodstream, spreading across tissues and bones, can cause skeletal fluorosis (Ozsvath et al., 2009). In worst scenario, the intake of HF can cause pulmonary oedema and death (Coleman et al., 2006).

3.2. Objective

It was already proved that PG, layered salts and brines contain high concentrations of F⁻, therefore there is a possibility that PG deposit is a source of HF to Huelva. The main objective of this work is to assess the HF concentrations in PG evaporation pond, its surroundings and the city of Huelva. Atmospheric concentrations were measured by specific Radiello® passive cartridges for HF. The sampling was performed in summer and winter campaigns for three years in a row. Besides, two years of high resolution measurements in the city were performed with an HF analyser by LGR Los Gatos Research. Simultaneously, the HF emissions rate of PG and layered salts were calculated by using Radiello® passive cartridges. To study the evaporation of brines, two experiments were conducted under field and laboratory conditions.

3.3. Methodology

A total of eight sampling points were selected in order to perform a Radiello® passive cartridge sampling. Three of the sampling points were located in the PG evaporation pond and surroundings; four of them were located in the city of Huelva and; the last one was located in a rural area 54 km away and considered as the background.

It is known that HF peaks can last from seconds to minutes (Hoke, 2002), therefore is very improbable to record them by the passive cartridge methodology. For this reason, two years of measures every 100 seconds of HF concentrations in Huelva were

performed. The HF analyser from the LGR Los Gatos Research, was located on the University Campus of Huelva during 2017, coinciding with the passive sampling point HU4. Afterwards, it was moved to Los Rosales monitoring station (0.5 km from the PG deposit) for the sampling of 2018-2019.

The emission rate from PG and layered salts were characterized by using specific Radiello® passive cartridges inside two methacrylate boxes. Each box was placed directly over PG and layered salts. The sampling was performed simultaneously to the passive sampling for the PG evaporation pond and surroundings and, the city of Huelva.

In order to obtain the emission rate from brines, two experiments were conducted under field and laboratory conditions. The experiment under field conditions consisted on the evaporation of 100 ml of brines inside a methacrylate box modified with an inlet for the HF analyser. The experiment took place during 7 days with data recording every 100 seconds. The laboratory experiment consisted on forced evaporation of 100 ml of brines, collecting aliquots to chemically analysed them. A total of 5 aliquots were collected in 14 hours.

3.4. Results

3.4.1. HF concentrations in PG evaporation pond, surroundings and the city of Huelva

Concentrations obtained are different depending on the sampling methodology performed. By using the passive sampling average concentrations of $1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $1.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ have been obtained in the same sampling point where the HF analyser measures concentrations spikes up to $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (HU4). The difference can be caused by the impossibility of recording HF spikes through passive sampling (Hoke, 2002).

The results of the passive sampling show higher HF concentrations in the PG evaporation pond and surroundings compared to the city of Huelva and the background area in both summer and winter. The highest difference is shown in summer, where concentrations within the residue are 30 times higher than in the city (500 m distance). This difference was associated to the evaporation of brines, especially in summer due to the high temperatures reached. Winter HF concentrations in the city of Huelva are similar to those in the background area. These results suggest that in winter the main source of HF reaching the city is seas pray.

Considering the high resolution sampling over two years, 2017 and 2018-2019, a background value of $40 \text{ ng}/\text{m}^3$ was established, higher than the global background of $3.0 \text{ ng}/\text{m}^3$ (Sloof et al., 1988). Considering the average inhalation of a resting adult, an annual

intake of HF was recorded in 4.4 g and 2.2 g for 2017 and 2018-2019 sampling periods, respectively. Several impacts over $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ were recorded throughout the year, being more numerous from October to December but more concentrated in May. The impacts taking place in May were directly associated to brines evaporation, concentrations of $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and occasionally over $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ were measured at noon. Conversely, impacts recorded from October to December reached $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and were mostly associated to fog events, therefore taking place at night and in the early mornings. The impacts were associated to SW-S-SE winds direction, coinciding with the location of the PG deposit.

Furthermore, three extreme impacts were recorded during 2017. The seas pray impact took place in January reaching $6.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, at 11 pm. The duration was over 1.4 days due to the low wind speed (0.4 m/s) and high calm (61%). The impact of the fertilizer industry (industrial activity and PG deposit) reached 61 and $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$. In both situations the predominant wind direction was SSW-S-SE, with relative humidity (RH) of 21% and 54% and temperatures above $23 \text{ }^\circ\text{C}$. The first one was the most extreme, overpassing the target value for 30 min ($30 \mu\text{g}/\text{m}^3$), reaching $46 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

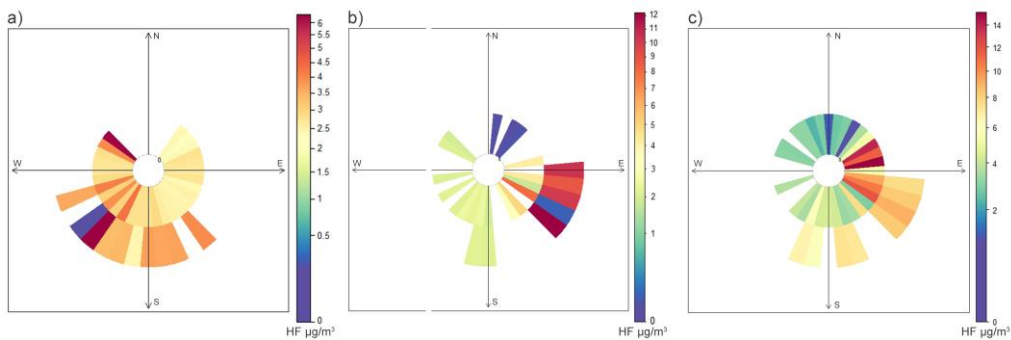


Fig. 18. Polarfrequency plots of the extreme spikes recorded in 2017. A 10 min average was used for the meteorological and HF concentrations data.

The availability of F^- in brines seems to be the main factor controlling HF concentrations in the city of Huelva. Rainfall was more intense during the 2017 sampling period, leading to a higher concentration of F^- in brines and producing the extreme impacts recorded in May. Conversely, heavier rainfall events in the 2018-2019 sampling period took place mostly in autumn, leading to more impacts from October to December but less concentrations due to the lack of evaporation.

3.4.2. Emission rates

The emission rates for PG and layered salts have been obtained by using Radiello® passive cartridges and methacrylate boxes placed directly over both surfaces (PG and

layered salts). The results show a similar emission rate for both surfaces, with an annual average of $0.19 \text{ mg/m}^3\text{ha}$ for PG and $0.16 \text{ mg/m}^3\text{ha}$ for layered salts in summer. In winter emission is lower, with annual average emission of 0.07 and $0.05 \text{ mg/m}^3\text{ha}$ for PG and layered salts, respectively. Taking into account the area covered by the residue and exposed to weathering agents, PG and layered salts can emit 72 g/day in summer and 21 g/day in winter.

Regarding brines, the daily rate calculated with the laboratory experiment is 2.7 kg/ha . The field experiment performed with the HF analyser shows an emission pattern characterized by two spikes. During the morning the emission is low but increasing until reaching the first emission peak at 16 pm, associated to high temperatures ($32 \text{ }^\circ\text{C}$) and low RH (16%). The second emission spike start at 21 pm, reaching the highest emission at midnight, associated to low temperatures ($12 \text{ }^\circ\text{C}$) and high RH (79%). An average daily emission of 2.5 kg/ha were calculated.

The second phase of the experiment was supposed to reproduce the dilution by rainfall. Interestingly, the emission pattern is not comparable with the first phase. In this case there is no emission. The result supports the conclusion of chapter II regarding the need of several cycles of evaporation-precipitation-redissolution in a row to generate brines. Besides, the removal of layered salts and brines by the end of summer would stop the HF emission observed for brines.

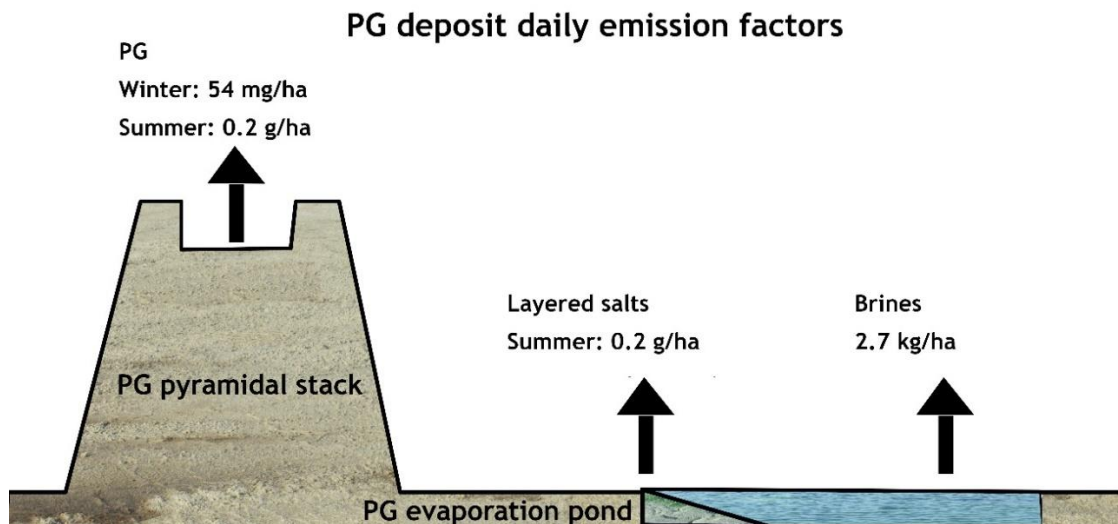


Fig. 19. Emission scheme of the phosphogypsum deposit (Art. 3).

3.5. Conclusion

For the first time the concentrations of HF in a PG evaporation pond and surroundings have been assessed. The background of the nearby city of Huelva is 40 ng/m^3 , higher than the global background (3.0 ng/m^3) due to the closeness to the PG deposit. PG, layered salts and brines are susceptible to emit HF at different rates. The highest emission rate belongs to brines (2.7 kg/ha día).

Several spikes over $0.1 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ were recorded throughout the year. The impacts were more numerous from October to December, reached $0.3 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ and took place associated to fog events, mostly at nights and early mornings. Conversely, spikes in May were fewer but more concentrated, reached $0.5 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ and occasionally overpassed $1 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ at noon. The availability of F^- in brines, depending on rainfall, was the main factor controlling HF concentrations in Huelva.

CAPÍTULO III.

Concentraciones de HF gaseoso en Huelva y emisiones de HF derivadas de los PG.

3.1. HF como contaminante atmosférico

3.1.1. Características y niveles

El 75% del F existente en la atmósfera está en forma de HF (Coleman et al., 2006). Aunque el F es uno de los elementos más electronegativos de la tabla periódica, el HF en la atmósfera puede considerarse un gas inerte a concentraciones inferiores de 8.2 mg/m^3 . Debido a esto, en la estratosfera se utiliza como trazador del transporte a larga distancia (Luo et al., 1994; Harrison et al., 2015). Este carácter inerte se ha estudiado ampliamente en plumas volcánicas, en las cuales las disminuciones drásticas de las concentraciones de HF se producen en tan sólo 10 km, de $900 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ a $0.35 \text{ } \mu\text{g/m}^3$, asociadas exclusivamente a la dilución (Aiuppa et al., 2006).

Además de la dilución, la deposición es otro mecanismo de eliminación de este contaminante. Aunque la tasa de deposición de HF a nivel mundial es 0 (US EPA CERL-037, 1997), probablemente debido a que compita con moléculas como SO_4^{2-} o NH_4^+ por las gotas de lluvia (Lines et al., 1995), se ha asociado la acidificación de la deposición húmeda al HF en ambientes cercanos a depósitos de PG (Lewandowska et al., 2013). La US EPA reporta un tiempo residencial de 3.5 días de este compuesto en la troposfera (US EPA, 1977).

Debido a la dificultad de obtener una medida fiable de HF en la troposfera, no se han llevado a cabo muchos estudios. La mayoría describe concentraciones en el orden de ng/m^3 , por ejemplo, la concentración de fondo global es de 3.0 ng/m^3 (Sloof et al., 1988) o en California (USA) se han reportado concentraciones de hasta 220 ng/m^3 . En zonas urbanas, se supera el umbral de $1 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ el 0.1% de las mediciones (Thompson et al., 2016.)

Aunque no haya legislación europea que controle las concentraciones de HF en la troposfera, la WHO recomienda no exceder $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para proteger las cosechas y el ganado. En el caso de la legislación española, el RD 102/2011 establece un valor objetivo de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en 24 horas, y $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en 30 minutos.

3.1.2. Toxicología

El HF es entre 1 y 3 órdenes de magnitud más tóxico que los contaminantes atmosféricos comunes. Pequeñas fugas de este compuesto pueden generar daños al ganado y la vegetación cercana a la fuente (Weinstein et al., 1977), especialmente en las inmediaciones de fundiciones de aluminio, fábrica de fertilizantes y balsas de PG (Weinstein and Davidson, 2003; Borylo et al., 2012; Lewandowska 2013).

El HF es un agente corrosivo que a bajas concentraciones afecta al tracto respiratorio (Bertolini et al., 1992). Al alcanzar el torrente sanguíneo, se propaga por todo el cuerpo almacenándose en huesos, lo que puede provocar fluorosis esquelética (Ozsvath et al., 2009). En el peor de los casos la inhalación de HF puede provocar edema pulmonar y muerte (Coleman et al., 2006).

3.2. Objetivo

Previamente se ha comprobado que las salmueras, así como el PG sólido y las sales bandeadas contienen altas concentraciones de F^- , por tanto, existe la posibilidad de obtener concentraciones de HF en el aire de Huelva superiores al promedio global. El objetivo principal de este trabajo es el estudio de las concentraciones de HF en los alrededores de la balsa de evaporación y la ciudad de Huelva. Las mediciones se realizan con captadores pasivos Radiello® específicos para HF y HCl durante tres años consecutivos (2014-2017) en campañas de verano e invierno. Además, se emplea un analizador de HF en continuo (LGR Los Gatos Research) en 2017 y 2018-2019. Al mismo tiempo, con el uso de los captadores pasivos y experimentos realizados en campo y laboratorio, se pretenden obtener tasas de emisiones asociadas a PG, salmueras y sales bandeadas.

3.3. Metodología

Durante tres años consecutivos (desde 2014 a 2017) se han llevado a cabo campañas de captadores pasivos (Radiello®) en 7 puntos de la ciudad de Huelva, 3 de ellos en la balsa de evaporación y alrededores y, los 4 restantes en la ciudad de Huelva. Además, se establece un punto de muestreo considerado fondo rural, a 54 km de la ciudad de Huelva, muy cercano al Parque Natural de Doñana.

Es conocido que los picos de HF pueden durar segundos, los cuales no son apreciables en los muestreos pasivos. Debido a esto, se han evaluado dos años de muestreo continuo con el analizador de HF de LGR Los Gatos Research, con capacidad de recoger un dato cada 100 segundos. El analizador en continuo se sitúa en la ciudad de Huelva en el punto correspondiente a HU4 (Fig. 2, Artc. 3) del muestreo pasivo para 2017. Para el muestreo 2018-2019 el equipo se coloca en la estación de monitoreo de Los Rosales, a 0.5 km del residuo.

Las tasas de emisión de PG y sales bandeadas se han caracterizado a partir de captadores pasivos específicos para HF. El muestreo con captadores, introducidos en cajas de metacrilato situadas en ambas superficies, se realiza simultáneamente al muestreo de aire ambiente en balsa de evaporación y alrededores, y, en la ciudad.

Para calcular la tasa de evaporación de las salmueras se realizan dos experimentos, en campo y laboratorio. Ambos experimentos se realizan con 100 ml de salmueras recogidas en junio 2015. Para el experimento de campo, se disponen los 100 ml de salmueras en un vaso de precipitado en el interior de una caja de metacrilato con una entrada para el analizador de HF. De este modo, se obtiene una medida cada 100 segundos durante los 7 días de experimento. Por otro lado, la experiencia de laboratorio consiste en una evaporación forzada de salmueras. En este caso, se recogen un total de 5 alícuotas en las 14 horas de duración.

3.4. Resultados

3.4.1. Concentraciones de HF en la balsa de evaporación y alrededores

A partir del uso de pasivos se obtienen promedios de 1.3 y 1.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en la ciudad de Huelva (punto de muestreo HU4). En ese mismo punto se sitúa el analizador en continuo de HF, el cual llega a tomar medidas de más de 60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. La diferencia se explica debida a que las metodologías pasivas no recogen los picos extremos de HF, los cuales pueden durar segundos o minutos (Hoke, 2002).

Gracias al uso de captadores pasivos en campañas de verano e invierno durante tres años seguidos, se concluye que las concentraciones de HF son superiores en los alrededores de la balsa en comparación con la ciudad de Huelva. Esto es de especial importancia en verano, donde las concentraciones en el centro de la balsa son 30 veces superiores a las medidas a 500 m. Este incremento en la concentración puede estar asociado a la evaporación de salmueras, especialmente en verano, donde las concentraciones son superiores. Curiosamente, las concentraciones de invierno en la ciudad de Huelva son similares a las obtenidas en la estación de fondo, a 54 km de distancia. Los resultados sugieren que la principal fuente de HF que afecta a Huelva en invierno es el agua marina. Esto explica que aunque las concentraciones en la balsa y alrededores sean ligeramente

superiores a las de la ciudad, el HF que alcanza Huelva proviene principalmente del agua de mar, y por tanto, muestra concentraciones similares a la estación de fondo.

Teniendo en cuenta el muestreo a alta resolución, el valor de fondo se establece en 40 ng/m^3 , superior al valor de fondo global de 3.0 ng/m^3 (Sloof et al., 1988). Además, tres impactos importantes de $6.8 \text{ }\mu\text{g/m}^3$, $61 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ y $25 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ han tenido lugar en 2017. Considerando la inhalación media de un adulto en reposo, se calcula una inhalación de 4.4 g y 2.2 g para 2017 y 2018-2019. Se han medido impactos de más de $0.1 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ a lo largo de todo el año, siendo más numerosos de octubre a diciembre, pero más concentrados en mayo, cuando se asocian directamente a la evaporación de las salmueras. Durante el mes de mayo, se alcanzan concentraciones de $0.5 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ y ocasionalmente superiores a $1.0 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ por la tarde. Por el contrario, entre octubre y diciembre las concentraciones alcanzan $0.3 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ y tienen lugar asociadas a episodios de niebla. Los impactos suceden bajo vientos de componente SW – S – SE.

En cuanto a los impactos importantes, el primero se recoge en enero y se asocia al agua marina. Tuvo lugar durante la noche y su duración fue superior a 1.4 días debido a la baja velocidad del viento (0.4 m/s) y el alto porcentaje de calma (61%) de ese día. Se relaciona con el spray marino y con la actividad de la industria fertilizante. Por otro lado, los impactos en mayo, los cuales alcanzan 61 y $25 \text{ }\mu\text{g/m}^3$, se relacionan directamente a las balsas de PG. Ambos tienen lugar bajo vientos SSW-S-SE, humedades relativas (RH, del inglés *relative humidity*) de 21% y 54% y, temperaturas superiores a los $23 \text{ }^\circ\text{C}$. El primero de ellos llega a alcanzar concentraciones de $61 \text{ }\mu\text{g/m}^3$. De hecho, en ese impacto se supera el valor objetivo del RD 102/2011 alcanzando $46 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ en 30 min.

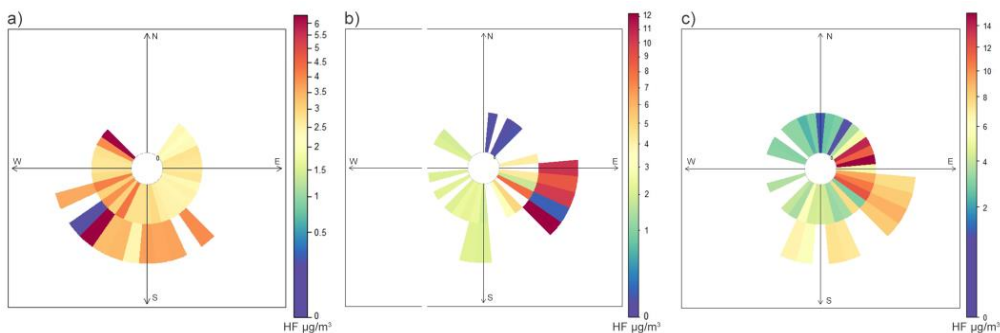


Fig. 18. Representación de polarfrecuencia de las concentraciones extremas recogidas en 2017. Un promedio diezminutal ha sido empleada.

3.4.2. Tasas de emisión

La tasa de emisión de PG y sales bandeadas se calcula a partir del uso de captadores pasivos y una caja de metacrilato. Tras el muestreo realizado en campañas de verano e

invierno durante tres años consecutivos se concluye que la emisión de las dos superficies es muy similar, con un promedio de $0.19 \text{ mg/m}^3\text{ha día}$ para PG y $0.16 \text{ mg/m}^3\text{ha día}$ para sales bandeadas en verano. En invierno la emisión es menor, con valores promedios de 0.07 y $0.05 \text{ mg/m}^3\text{ha día}$ para PG y sales bandeadas. Teniendo en cuenta la superficie expuesta en verano, tras la evaporación de las salmueras, la parte sólida del residuo puede emitir HF en una tasa de 72 g/día , mientras que en invierno, al haber una menor superficie de sales bandeadas expuesta, la tasa de emisión baja a 21 g/día .

Con respecto a las salmueras, con el experimento de evaporación forzada se obtiene una tasa de emisión de 2.7 kg/ha día . Gracias al experimento con el analizador de HF se obtiene el perfil de emisión. La emisión de HF se mantiene en niveles bajos durante la mañana, los cuales aumentan con la subida de la temperatura hasta llegar a un máximo de emisión a las 16 pm cuando las temperaturas son altas (32 °C) y las RH baja (16%). En ese momento las concentraciones disminuyen hasta que por la noche, a partir de las 21 horas, la emisión aumenta asociada a temperaturas bajas (12 °C) y RH altas (79%).

En la segunda fase del experimento se simula la recarga con 100 ml de agua Milli-Q. En este caso, no se observa la tendencia anterior. El hecho de que la redisolución del remanente de la evaporación con 100 ml de agua Milli-Q no genera picos de emisión apoya la conclusión del apartado anterior de que es necesario más que sales bandeadas y agua de lluvia para generar las salmueras. Además de apoyar la retirada de sales bandeadas ya que en ausencia de éstas y de salmueras no se observa emisión de HF tras la precipitación simulada.

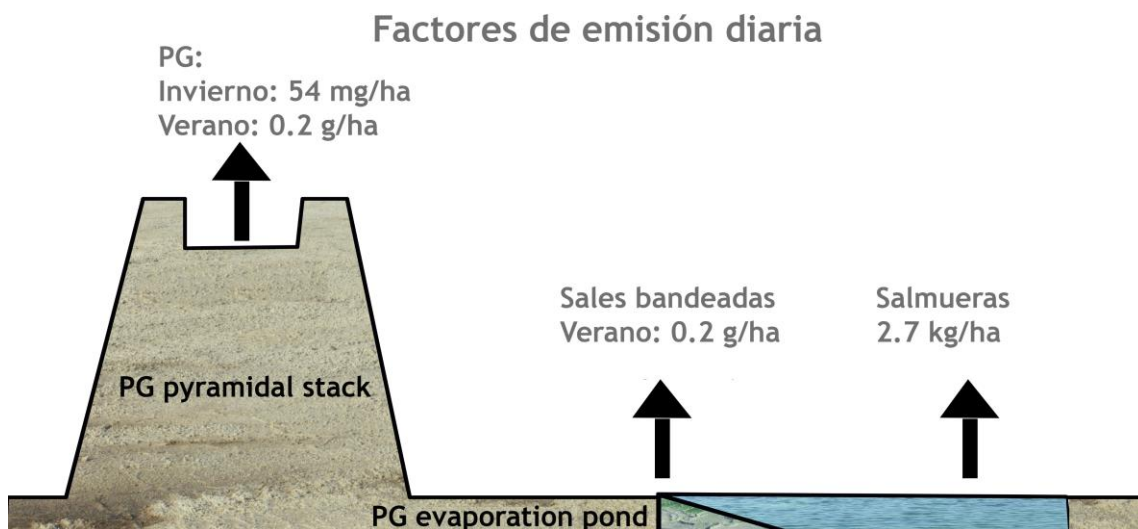


Fig. 19. Esquema de emisión del depósito de PG en Huelva (Artc. 3).

3.5. Conclusión

Por primera vez se han medido las concentraciones de HF en una balsa de PG y la ciudad cercana. La concentración de fondo en Huelva es de 40 ng/m^3 superior al promedio global (3.0 ng/m^3). Del depósito de PG, todas sus partes son susceptibles de emitir, siendo las salmueras las que más HF emiten (2.5 kg/ha día).

Se ha medido a lo largo de todo el año impactos superiores a más de $0.1 \text{ }\mu\text{g/m}^3$. Los impactos son más numerosos de octubre a diciembre, ocurriendo asociados a episodios de niebla durante la noche y a primeras horas de la mañana. Por otro lado, los impactos en mayo son menos numerosos pero alcanzan concentraciones superiores, de $0.5 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ superando ocasionalmente el umbral de $1 \text{ }\mu\text{g/m}^3$.

La disponibilidad de F^- en las salmueras es el principal factor que controla las concentraciones de HF en la ciudad de Huelva. A su vez, la disponibilidad de F^- depende de la lluvia y la evaporación, siendo diferentes cada año.

ARTÍCULO N° 3

Torres-Sánchez R., Sánchez-Rodas D., Sánchez de la Campa A.M., de la Rosa J.D.

Hydrogen fluoride concentrations in ambient air of an urban area based on the emissions of a major phosphogypsum deposit (SW, Europe)

Science of the Total Environment

Publicado en: Submitted

Factor de Impacto de la revista JRC (2018): 5.589

Factor de Impacto de la revista en cinco años JRC (2018): 5.727

CHAPTER IV.

Atmospheric pollution through household dust.

4.1. Relation between APM and household dust

The pollution of indoor environments derived from atmospheric pollution is a worldwide issue. The WHO estimate that 3.8 million deaths yearly are caused by a poor indoor (e.g. homes, office buildings) air quality.

Adults spend more than 90% of their lifetime indoor, exposed to household dust. One fifth of the total household dust is incorporated to the respiratory track through inhalation (Lu et al., 2014). Besides, household dust is composed mostly by street dust, originated by the deposition of APM (Finlayson- Pitts and Pitts, 2000). Some studies conclude that street dust, therefore APM, contributes up to a 95% to the total mass of household dust, especially in homes where windows are often opened (Meyers et al., 1999; Rasmussen et al., 2001). There are also indoor sources for



Fig. 20. Graphical abstract from Artc. 4. Graphic scheme of the city division in Western and Eastern zones. Picture of a household dust sample collected for the study. Windrose of the city performed with data from 1991 to 2000.

household dust. These sources are mostly dependent on the life style of inhabitants (p.e. smoke, heating practices) and the house structure (p.e. raw materials, ventilation system, wall paintings) (Finlaysson-Pitts and Pitts, 2000; Hassan, 2012; Lucas et al., 2014; Wang et al., 2013).

It can be assumed, therefore, that homes located near industrial estates in areas where people often ventilate their homes by opening the windows, will present higher concentrations of toxic elements than those surrounded by a natural environment such as parks, or in rural areas (Rasmussen et al., 2013). What is more, due deposition and the lack of dust removal, household dust can be more concentrate in certain toxics such as Pb than the outdoor air (Rasmussen et al., 2011).

4.2. Objective

Taking into account that the Mediterranean weather promotes the ventilation of homes through opening the window, the characterization of household dust of Huelva is interesting. The household dust in the city can be considered as a footprint of the atmospheric pollution derived from industry. The characterization was performed by analysing chemically the household dust of 56 dwellings of Huelva. The results were compared to geochemical anomalies in APM (PM₁₀ and depositional particles) and soil, in order to assess the origin of household dust in Huelva. Besides, the city was divided in two zones regarding main wind direction (SW) in order to perform geochemical maps and study the variation in concentrations with distance to industrial estates. Finally, a principal analysis component (PCA) was run to assess potential sources for household dust.

4.3. Methodology

A total of 56 household dust samples from dwellings located in the city of Huelva were collected during the first fortnight of October 2015. To collect the samples, the upper part of shelves in rooms far from combustion points (e.g. smoke or kitchen) were selected. The collection of household dust was performed by using plastic globes and petri dishes.

The samples were separated depending on the location of the dwelling, two zones were established (western and eastern zone). A total of 25 samples corresponded to western zone while 31 corresponded to eastern zone. In order to study the possible contribution of wall painted, 9 samples of wall painted were collected using a plastic scraper and directly scratching the wall. In order to obtain the elemental concentration, 0.01 g of sample have been digested following the APM digestion procedure (Querol et al., 2004) but slightly modified.

The trace metals concentrations were analysed by ICP-MS following Section 2.4.

4.4. Results

The household dust in Huelva was mainly composed by Ca, Al, Fe and Mg. These elements were derived mostly from the soil resuspension. Besides, it was enriched in Cu (965 ppm), Zn (883 ppm), Pb (152 ppm) and Sr (138 ppm) (Table 1. Art. 4).

The comparison with soils from the city (Guillén et al., 2011), depositional particles (Castillo et al., 2013) and, suspended particles (PM₁₀), showed that household dust in enriched in Zn, Cu, Bi, Cd, Ba, Sr, Cr, Ni, La, Zr, Rb and Mo. Those elements were associated to the polluted soils located near the industrial estate (Guillén et al., 2011), suggesting the resuspension and subsequent deposition as the main path for household dust generation.

The geochemical pattern of PM₁₀ and household dust were less similar, presenting PM₁₀ higher concentrations of elements such as V, As, Mo, Bi, Ga, Cd, Se and Ti, directly related to the industrial activity (Sánchez de la Campa et al., 2007). On the other hand, elements related to traffic emissions such as Sb and Sn were enriched in household dust compared to soils and APM.

Regarding painted wall, the chemical analysis shows high concentrations of Sr, Ba, Zr and Zn. Besides, the microscopic analysis suggests the potential pollution to household dust, especially for Sr, derived from the tear of painted wall.

The PCA analysis was performed in order to assess the potential sources for elements in household dust: soil resuspension, indoor source, traffic and sulphide like elements.

It is worth to notice that elements widely considered as tracer of the pollution derived from PG ponds (Th and U) (Rufo et al., 2007; Caliani, 2012), were present in the source related to polluted soils in both zones. Besides, the eastern zone PCA associated this element to the three factors: polluted soils, industrial activity and indoor sources. The results suggest the impact of historically polluted soils by PG ponds in the city of Huelva. Furthermore, in the Eastern zone should be considered the potential impact through fugitive particles derived from the PG resuspension (associated to the industrial activity source).

4.5. Conclusions

The goal of this work was to characterize the geochemical anomalies in the household dust of a highly industrialized city. The results showed a higher influence of industry in the nearest zone to the industrial estates (eastern zone). The historical industrial activity has led to an enrichment of Cd, Cu and As in household dust due to the

resuspension of polluted soils. The polluted soils were resuspended by wind action and reached the city under SW wind direction, reaching the eastern zone in a higher grade than the western zone. Besides, the fugitive particles derived from the resuspension of the PG pond reached the eastern zone, reflected on the industrial activity source, while the western zone only showed the PG derived pollution associated to polluted soils.

The results of this work reflect the importance of studying depositional particles in the nearby areas of the PG deposit in order to assess its derived atmospheric pollution.

CAPÍTULO IV.

Contaminación a través de polvo doméstico

4.1. Relación APM y polvo doméstico

La contaminación atmosférica no solo está presente en ambientes abiertos, 3.8 millones de defunciones son debidas a una mala calidad del aire interior (p.ej. hogares, oficinas).

Se estima que los adultos pasan un 90% de su vida en ambientes cerrados, expuestos a polvo doméstico, e incorporan a su tracto respiratorio 1/5 parte de éste (Lu et al., 2014). El polvo doméstico está compuesto principalmente por polvo de la calle, originado a su vez por APM (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). Algunos estudios concluyen que el polvo de la calle y, por tanto, APM, puede contribuir hasta un 95% en masa al polvo doméstico, sobre todo en zonas donde la ventilación de las casas es significativa (Meyers et al., 1999; Rasmussen et al., 2001). No obstante, existen fuentes internas generadoras de polvo doméstico y que dependen del estilo de vida de los habitantes (p.ej. humo del tabaco o tipo de calefacción), así como de la estructura de la casa (p.ej. materiales de construcción, sistema de ventilación, color de las



Fig. 20. Graphical abstract Artc. 3. Representación de la división de la ciudad, Western (oeste), Eastern (este). Fotografía de una muestra de polvo doméstico y rosa de vientos histórica con datos de 1991-2000.

paredes etc.) (Finlaysson-Pitts and Pitts, 2000; Hassan, 2012; Lucas et al., 2014; Wang et al., 2013).

Se entiende, por tanto, que inmuebles cercanos a polígonos industriales y en zonas en las que se promueva la apertura de ventanas y balcones, presentarán una mayor concentración de elementos tóxicos en el polvo doméstico que inmuebles en las inmediaciones de parques o zonas rurales (Rasmussen et al., 2013). Además, debido a la deposición, el polvo doméstico puede estar más concentrado en algunos elementos tóxicos que el propio aire exterior (Rasmussen et al., 2011).

4.2. Objetivo

Teniendo en cuenta que el clima mediterráneo de Huelva promueve la apertura de ventanas y balcones la mayor parte del día, se pretende caracterizar geoquímicamente el polvo doméstico como indicador de la posible afección industrial al aire interior.

Para esto, se analiza geoquímicamente el polvo doméstico de 56 domicilios de la ciudad de Huelva. Con el fin de conocer su origen, se compara el patrón químico de éste con las anomalías geoquímicas en atmósfera (APM en suspensión y deposición) y suelos. Además, para obtener información sobre la variación con la lejanía al polo industrial, se realizan mapas geoquímicos. Por último, se realiza un análisis de componentes principales (PCA, del inglés Principal Component Analysis) con el fin de agrupar elementos geoquímicos en fuentes.

4.3. Metodología

Durante la primera quincena de octubre de 2015 se recogieron un total de 56 muestras de polvo doméstico de la ciudad de Huelva. El polvo doméstico recogido se encontraba principalmente en la parte superior de estanterías, en habitaciones alejadas de fuentes de combustión interna (p.ej. cocina y humo de tabaco).

Las muestras se clasificaron en función de la zona de la ciudad en la que se encuentran los inmuebles (este y oeste, Fig. 3). Esta división se realizó teniendo en cuenta la dirección de viento predominante (SW). Un total de 25 muestras corresponden a la zona oeste mientras que 31 a la zona este. A la vez, 9 muestras de pared pintada fueron recogidas usando una espátula de plástico para analizar esta fuente interna. Con el fin de obtener las concentraciones de metales, 0.01 g de muestra se digiere siguiendo el procedimiento para APM (Querol et al., 2004) con ligeras modificaciones. Su análisis químico se realiza por ICP-MS (ver Capítulo 2.4)

Por último, la identificación de fuentes se realiza mediante PCA considerando las concentraciones elementales de las 56 muestras. El análisis estadístico se realiza con el software SPSS (IBM, versión 22).

4.4. Resultados

Los resultados indican que el polvo doméstico de Huelva está compuesto principalmente por Ca, Al, Fe y Mg, derivados de la resuspensión de suelos. Además, presenta altas concentraciones de Cu (965 ppm), Zn (883 ppm), Pb (152 ppm) y, Sr (138 ppm) (Tabla 1, Art. 4).

En comparación con otros estudios en zonas urbanas con influencia industrial, el polvo doméstico de Huelva presenta concentraciones altas en Cu, incluso superiores a las encontradas en zonas cercanas a minas a cielo abierto (Argyragi, 2014; Fontúrbel et al., 2011). En comparación con zonas urbanas, las muestras de polvo doméstico de Huelva tienen concentraciones similares de Zn y Cd (Rasmussen et al., 2013; Kurt-Karakus, 2012), mientras que As y Sb muestran concentraciones ligeramente superiores en Huelva (Rasmussen et al., 2013).

La comparación con datos publicados de suelos de la ciudad (Guillén et al., 2013), partículas en deposición (Castillo et al., 2013), y PM₁₀ (promedio de años 2007-2011, datos no publicados) muestra un enriquecimiento en las concentraciones de Zn, Cu, Bi, Cd, Ba, Sr, Cr, Ni, La, Zr, Rb y Mo en el polvo doméstico.

La concentración de estos elementos, típicos de los suelos contaminados cercanos al polo industrial (Guillén et al., 2011), sugiere la resuspensión y posterior deposición como origen y método de transporte de las partículas al polvo doméstico. El hecho de que las casas de la zona este, la más cercana a la industria, presente mayores concentraciones que las casas de la zona oeste (Tabla 1; Fig. 3 en Torres-Sánchez et al., 2017) y, la similitud que muestran los perfiles químicos de partículas depositadas y polvo doméstico, apoyan esta conclusión. Además, se encuentran mayores diferencias entre PM₁₀ y polvo doméstico, sobre todo en elementos como V, As, Mo, Bi, Ga, Cd, Se y Ti, derivados de la actividad industrial (Sánchez de la Campa et al. 2007), enriquecidos en PM₁₀.

Por otro lado, elementos típicos de emisiones vehiculares (Sb and Sn) están enriquecidos en el polvo doméstico comparado con las otras fracciones estudiadas (suelos, PM₁₀ y partículas en deposición). Con respecto a la pared pintada, el análisis químico muestra altas concentraciones de Sr, Ba, Zr y Zn. El análisis microscópico de muestras de polvo y pared pintada confirma el posible aporte de Sr por desgaste de pared pintada al polvo doméstico.

Con el fin de obtener posibles fuentes se realiza un PCA. Los resultados muestran la afección de suelos contaminados para ambas zonas, sobre todo en elementos como V,

U, Rb, Th, As, Ga, Cd, Se, Mo y Zr entre otros. Ambas zonas comparten también una fuente interna, compuesta por Bi, Sn y Sr.

Sin embargo, la zona oeste muestra una fuente relacionada con emisiones vehiculares (Ba y Sb). Resultado lógico teniendo en cuenta que en esta zona se encuadra el centro de la ciudad, donde el tráfico es más denso. Por otro lado, la zona este presenta una fuente dominada principalmente por Cd, As, Cu, Sb, Se, Pb, Ga y V, elementos que presentan anomalías químicas en PM₁₀ y directamente relacionados con la actividad industrial (Sánchez de la Campa et al. 2007), por tanto, esta fuente de la zona este representa la huella de la actividad industrial en el polvo doméstico.

Es interesante señalar que los elementos considerados trazadores de la contaminación de las balsas de PG, sobre todo en suelos (Th y U) (Rufo et al., 2007; Caliani, 2012), están presentes en los factores que discriminan los suelos contaminados en ambas zonas. Además, en la zona más cerca al depósito (zona este), estos elementos aparecen en todos los factores, en el de suelos contaminados, actividad industrial y en el factor identificado como fuente interna. Esto sugiere la afección de los suelos contaminados históricamente por el depósito, así como la posible afección por resuspensión directa de partículas fugitivas del residuo y posterior deposición en la zona este de la ciudad de Huelva.

4.5. Conclusiones

El fin de este trabajo ha sido caracterizar las anomalías geoquímicas en el polvo doméstico de una ciudad altamente industrializada. Los resultados indican una mayor afección de la industria en la zona este, la más cerca a los polos industriales. Por tanto, presenta anomalías en elementos tóxicos como Cd, Cu y As. La zonación geoquímica en la ciudad de Huelva viene definida por los vientos predominantes (SW), los cuales transportan partículas derivadas de los suelos contaminados industrialmente a la ciudad, así como partículas fugitivas derivadas de las balsas de PG, reflejado en la presencia de Th y U en todos los factores de la zona este. A partir de este estudio se infiere la importancia de estudiar las partículas en deposición en las inmediaciones del residuo con el fin de conocer la afección a la calidad del aire de Huelva.

ARTÍCULO N° 4

Tórres-Sánchez R., Sánchez de la Campa A.M., Beltrán M., Sánchez-Rodas D., de la Rosa J.D.

Geochemical anomalies of household dust in an industrialized city (Huelva, SW Spain)

Science of the total Environment

Publicado en: 2017

Factor de Impacto de la revista (2018): 5.589

Factor de Impacto de la revista en cinco años (2018): 5.727

CHAPTER V.

Fugitive particles derived from the PG deposit in the city of Huelva

5.1. Atmospheric deposition

The atmospheric deposition is one of the main mechanisms to remove particles from the atmosphere. It involves the addition of nutrients or toxic elements to soil, affecting vegetation and air quality. Similar to all fractions of APM, the deposited one can be of natural or anthropogenic origin. Nonetheless, on the contrary of PM₁, the deposited fraction is mainly composed by particles of natural origin.

The bulk atmospheric deposition is the sum of wet deposition (WD) and dry deposition (DD). Besides, it is studied regarding two fractions: the soluble and the insoluble ones. The contribution of the soluble fraction is higher during WD episodes. On the contrary, the insoluble fraction has a higher contribution during DD episodes. In urban areas influenced by industry, it is interesting to study the insoluble fraction in order to characterize geochemically the potential sources and concentrations of toxic deposited particles (Huang 2014, Ye 2018, Wong 2003).

Several researches have studied the acid rain through WD (Riise et al., 2018; Liao et al., 2018), especially in the soluble fraction in order to assess the bioavailability of nutrients and toxic elements (Fernández-Olmo et al., 2014). The insoluble fraction is mostly studied in industrial areas. These researches are focused in comparing the atmospheric deposition of the study area with a nearby area considered as background. There is no doubt that atmospheric deposition fluxes are higher in the study area than in the control zone, especially in areas close to industries, harbour or open-air mines (Ávila and Rodrigo, 2004; Huang et al., 2009; Huang et al., 2014; Guerzoni et al., 2005; Castillo et al., 2013; Ghose and Majee, 2000).

5.2. Objective

The main objective of this chapter is to study the potential impact of fugitive particles derived from the PG deposit, located in Huelva, on bulk atmospheric deposition during the years 2014 - 2017. To assess the variation of fluxes regarding distance to

the PG deposit, four sampling points have been selected. The geochemical results for the soluble and insoluble fraction will be used to performed a source contribution analysis by the PMF 5.0 receptor model (EPA, 2014).

5.3. Methodology

The sampling of bulk atmospheric deposition was performed in 4 sampling points at a rate of 15 days/sample. The deposited particles were collected by using the MCV-PS model. The collectors were placed in the PG evaporation pond, at 0.5 km, 1.5 km and 54 km distance (Fig. 18). The atmospheric deposition in the 1.5 km sampling point had been previously studied for the period 2008-2011 (Castillo et al., 2013). One of the main findings of this research is the industrial nature of atmospheric deposition in Huelva, especially for the insoluble fraction.

The deposited particles were collected in a 10 l polyethylene bottle. The insoluble fraction was filtered by quartz microfiber filters and digested. In WD episodes, an aliquot of rainfall was collected and used as the soluble fraction, while the soluble fraction of DD was obtained by leaching the deposited particles with H₂O grade Milli-Q.

The insoluble fraction was analysed by ICP-MS and IPC-OES, while the soluble fraction was analysed by ICP-OES and ion-chromatography (see Section 2.4.)

Besides, a high resolution sampling of particles deposited at 0.5 km distance from the

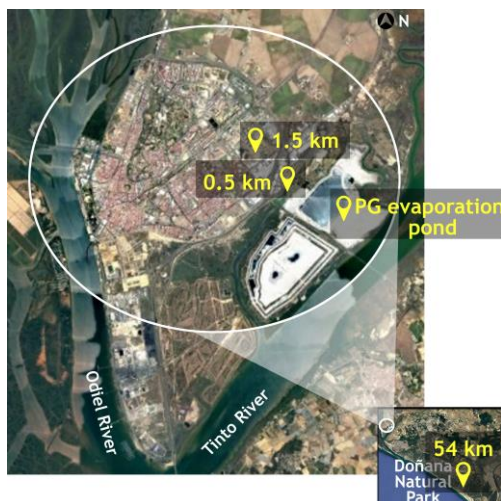


Fig. 21. Sampling points of bulk atmospheric deposition (Artc. 5).

PG deposit was performed using the flat-plate method. The sampling was performed at a rate of 3-5 days/sample. The shape, size and composition of particles were

individually analysed by ESEM-EDS and the software Aztec 3.3 (Oxford instruments).

Source contribution was performed with PMF 5.0 receptor model (EPA, 2014). A total of 32 elements, including the soluble and insoluble fractions, were used to run the model. Between 3 and 6 factors were selected for every sampling point in order to find the best fit.

5.4. Results

The highest deposition fluxes obtained for the years 2014-2017 belong to the PG pond sampling point, with an annual average of 43 g/m²yr. The deposition fluxes in the city of Huelva (0.5 and 1.5 km sampling points) were lower than those in the PG pond and similar to each other (26 and 27 g/m²yr, respectively). Compared to the data obtained during 2008-2011, there was a decrease in the annual deposition fluxes in the city of Huelva. On the other hand, deposition fluxes in the background obtained in this study (30 g/m²yr on average) were similar to those obtained previously.

The soluble fraction was of especial importance in the PG pond, accounting for the 65% of annual bulk deposition. Regarding the city, the contribution of the soluble fraction was lower, accounting for the 34% and 44% of annual bulk deposition at 0.5 and 1.5 km distance, supporting the industrial origin studied previously.

The high contribution of the soluble fraction in PG evaporation pond was associated to the acidification of the WD, with an average pH of 4.9±0.7 in PG pond. The pH increased with increasing distance, reaching background values at 1.5 km (6.4±0.9). Besides, the soluble fraction in the PG pond was enriched in F⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻ and NH₄⁺. The concentration of these elements decreased with increasing distance, reaching background values at 1.5 km. F⁻ was of special importance, decreasing its concentrations ca. 10 times at 0.5 km, ca. 40 times at 1.5 km and ca. 90 times at 54 km.

The insoluble fraction in the PG pond was enriched in U, V, Cu and REE, similar to PG (Rutherford et al., 1996; Mazzilli et al., 1999; Enamorado et al., 2009). Besides, similar to the soluble fraction, the concentration of these elements decreased with increasing distance.

In order to assess the possible impact of PG on bulk atmospheric deposition, a receptor model was used (PMF 5.0) to study sources for atmospheric deposition in Huelva and their contribution. A total of 9 different sources were identified for the 4 sampling points of both, natural and anthropogenic origin.

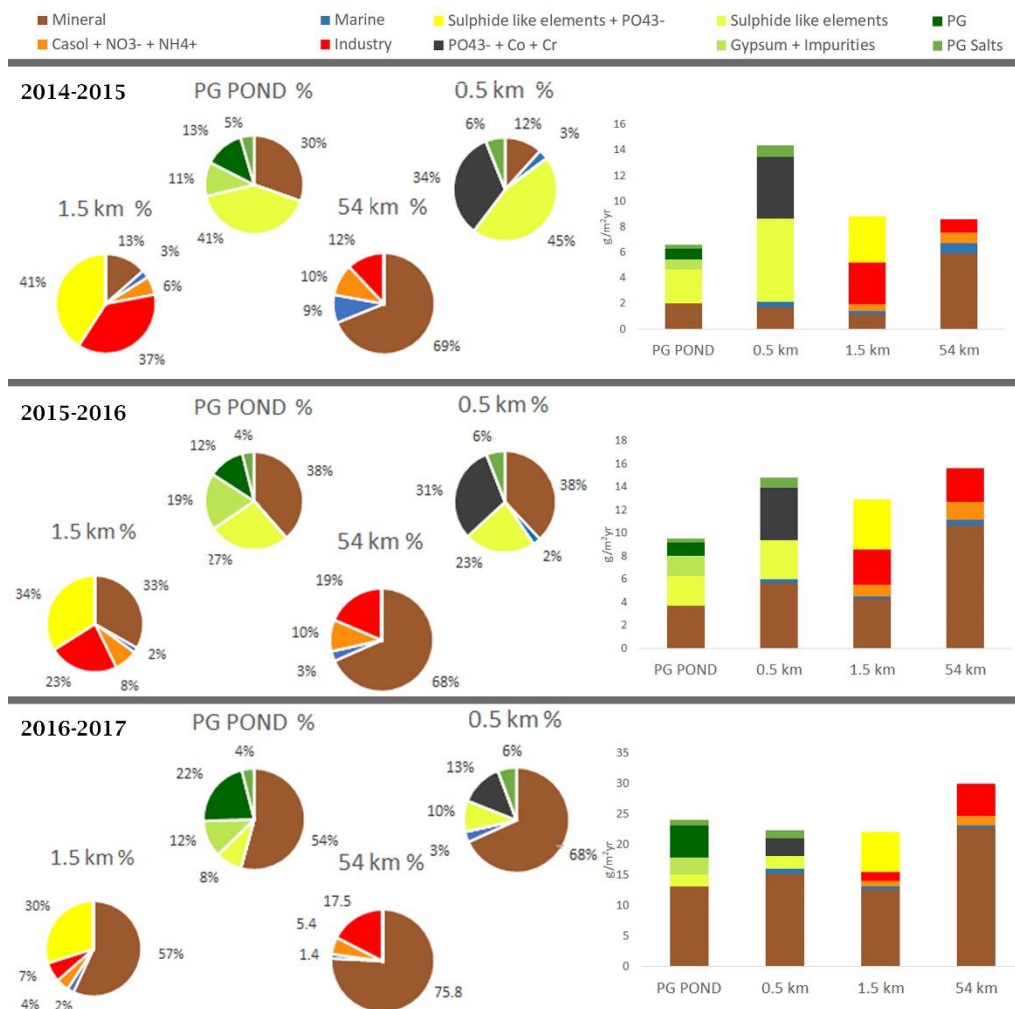


Fig. 22. Annual source contribution for bulk atmospheric deposition in the PG pond, 0.5 km, 1.5 km and 54 km sampling points.

Three sources were considered natural. The most important, regarding contribution, was the Mineral one. The mineral source was associated to soil resuspension and Saharan outbreaks reaching the area, especially in summer (Rodríguez et al., 2001). Another mineral source and associated to the soluble fraction of the mineral material was named after its dominants compounds: $\text{Ca}_{\text{sol}} + \text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$. Finally, the Marine source was identified in the city of Huelva (0.5 and 1.5 km) and the background (54 km).

One source was identified at 0.5 km and associated to rail Traffic. Regarding industrial sources, two of them were identified in the four sampling points: Industry and Sulphide like elements. The last one was previously identified in the household dust from Huelva (Chapter III) and directly related to industrial emissions.

Three of the nine identified sources were directly associated to the PG deposit. The sources were mostly present in the PG pond sampling point, contributing a total of 35% of the annual bulk deposition in the PG pond. During the second year of the study, earthworks took place in the PG pond, favouring the resuspension of PG and therefore, increasing the contribution of the three sources.

One source associated to the solid PG was named Gypsum + Impurities and it is composed by gypsum, REE and U. It is originated by the resuspension of PG and contributes 13% of the annual bulk deposition within the deposit. This source was the only one reaching the city (0.5 km) accounting for the 6% of the annual bulk deposition. The second source associated to the residue is PG. Like Gypsum + Impurities, the origin of the source PG is the resuspension of the residue. It was present in the PG pond and accounts for the 18% of the annual bulk deposition. Finally, the last source associated to the residue was Layered salts and associated to the layered salts derived from the brines (Fig. 22).

The flat-plate method enabled the individual analysis of shape, size and composition of more than 7 000 particles. The results showed that particles reaching the 0.5 km sampling point and associated to the PG deposit were small ($<10\ \mu\text{m}$), fluoride

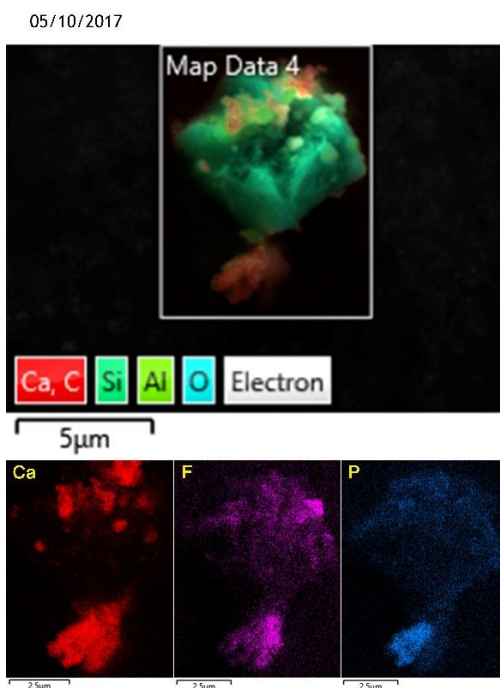


Fig. 23. Elemental mapping of a particle collected by the flat method at 0.5 km distance from the PG deposit (Artc. 5).

particles, gypsum, complex mixtures and particles formed by $\text{Ca}\pm\text{S}\pm\text{P}$ (Fig. 23). The concentration of these particles increased under SW winds.

5.5. Conclusion

The resuspension of fugitive particles derived from the PG deposit (PG, Gypsum+Impurities and Layered salts) produced the acidification of atmospheric deposition, especially for WD. The contribution of the soluble fraction to the annual bulk deposition was the highest in the PG pond, especially for F^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} and NH_4^+ derived from the residue.

The source Layered salts reached the city (0.5 km) and contributed 6% of the annual bulk deposition. The particles associated to this source are small ($< 10 \mu\text{m}$), fluoride particles, gypsum, complex mixtures and composed by $\text{Ca} \pm \text{S} \pm \text{P}$.

The restoration plan involves land movements, which favours the resuspension of fugitive particles. For this reason, abatement techniques should be considered during the restoration phase.

CAPÍTULO V.

Impacto de partículas fugitivas derivadas de PG en la deposición atmosférica de Huelva

5.1. Deposición atmosférica

La deposición atmosférica es el principal proceso de aporte de nutrientes y elementos tóxicos al suelo, influyendo a su vez en la vegetación y calidad del aire. Al igual que la mayoría del APM, la deposición atmosférica puede tener un origen natural o antropogénico. Sin embargo, a diferencia de la fracción PM_{10} , las emisiones más cuantiosas tienen origen natural.

La deposición total incluye la deposición húmeda (WD, del inglés *wet deposition*) y la seca (DD, del inglés *dry deposition*). Además, se estudia en dos fracciones: la fracción soluble y la fracción insoluble. La contribución de la fracción soluble es mayor en WD mientras que la fracción insoluble suele primar en DD. En áreas urbanas con influencia industrial, la fracción insoluble adquiere importancia (Huang 2014, Ye 2018, Wong 2003) por tanto es aconsejable estudiarla geoquímicamente para conocer los niveles y posibles fuentes.

En la literatura, la WD ha sido estudiada principalmente en el marco de la lluvia ácida (Riise et al., 2018; Liao et al., 2018), sobre todo en la fracción soluble para estimar el aporte de nutrientes o tóxicos a suelos y por tanto caracterizar elementos biodisponibles (Fernández-Olmo et al., 2014). Por el contrario, la fracción insoluble se estudia sobre todo en ambientes urbanos cercanos a industrias. En estos casos, la investigación se centra en comparar niveles y concentraciones entre la zona en cuestión y una zona rural cercana considerada como fondo. Sin lugar a dudas, los niveles de deposición atmosférica y concentraciones son superiores a las zonas cercanas a industrias, puertos o minas a cielo abierto (Ávila and Rodrigo, 2004; Huang et al., 2009; Huang et al., 2014; Guerzoni et al., 2005; Castillo et al., 2013b; Ghose and Majee, 2000).

5.2. Objetivo

El principal objetivo de este capítulo es estudiar el potencial impacto de partículas fugitivas derivadas del depósito de PG en Huelva en la deposición atmosférica durante los años 2014 - 2017). Para estudiar la variación del impacto con la distancia se han seleccionado 4 puntos representativos de muestreo. Además, se realiza un análisis de contribución de fuentes con la fracción soluble e insoluble con el modelo PMF 5.0 (EPA, 2014).

5.3. Metodología

La deposición atmosférica total se ha recogido en 4 puntos de muestreo, a una frecuencia de 15 días por muestra. Los captadores del modelo MCV-PS se sitúan en la balsa de evaporación, a 0.5 km, 1.5 km y 54 km de distancia (Fig. 21). La deposición atmosférica en el punto 1.5 km ha sido previamente estudiada entre los años 2008 y 2011 (Castillo et al., 2013), concluyendo que la deposición atmosférica en este punto está altamente influenciada por la industria, sobre todo en la fracción insoluble.

Estos captadores recogen la deposición total en una botella de polietileno de 10 l. La fracción insoluble se recoge mediante filtración de la deposición total. En el caso de WD, una alícuota del agua de lluvia se almacena y conserva para análisis.

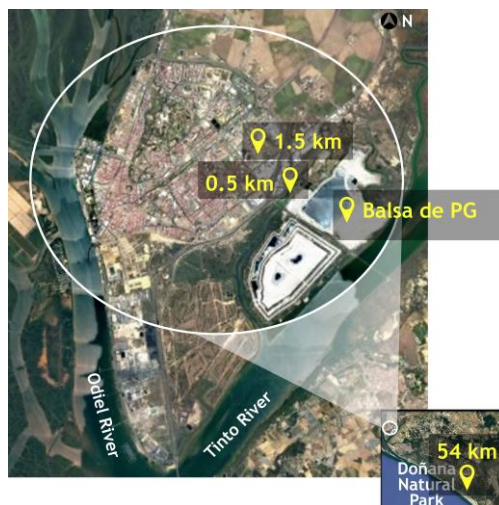


Fig. 21. Puntos de muestreo de deposición atmosférica total (Artc. 5).

La fracción insoluble se analiza mediante ICP-OES e ICP-MS, mientras que la fracción soluble se analiza mediante cromatografía iónica e ICP-OES (ver Capítulo 2.4).

Además, un equipo flat-plate para estudiar las partículas a alta resolución se dispone en el punto 0.5 km durante 4 meses de 2017. El muestreo se realiza a una frecuencia de 3-5 días por muestra. Estas muestras se analizan mediante microscopía electrónica de barrido con detector de energía dispersiva (ESEM-EDS) y el software AZtec 3.3 (Oxford Instruments). Este muestreo y análisis permite conocer el tamaño, forma y composición de las partículas depositadas de forma individual.

La contribución de fuentes se realiza con el modelo PMF 5.0 (EPA, 2014). En él se introducen un total de 32 elementos entre los que se encuentran elementos de la fracción insoluble y la soluble. Con el uso del modelo receptor se consideran soluciones entre 3 y 6 factores para cada punto de muestreo con el fin de obtener el mejor ajuste.

5.4. Resultados

Los flujos de deposición superiores se dan en la balsa de PG, con un promedio de 43 g/m²yr. En la ciudad de Huelva (0.5 y 1.5 km) son inferiores y similares entre sí, sumando 26 y 27 g/m²yr, respectivamente. Comparados con los flujos de deposición estudiados previamente, se observa una disminución de la deposición atmosférica en este estudio. Por el contrario, el flujo promedio obtenido para la estación de fondo (54 km) es similar, con un promedio de 30 g/m²yr en este estudio.

La fracción soluble cobra importancia en la balsa de PG, contribuyendo en un 65% de la deposición total anual. En la ciudad encontramos una contribución relativamente baja (34 y 44% para 0.5 y 1.5 km), apoyando el carácter industrial previamente estudiado. La alta contribución de la fracción soluble en la balsa está asociada a una acidificación de la WD, con un pH promedio de 4.9±0.7 en la balsa, el cual aumenta al aumentar la distancia al residuo, alcanzando niveles de fondo a 1.5 km (6.4±0.9).

La fracción soluble en la balsa de PG está enriquecida en F⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻ y NH₄⁺, disminuyendo la concentración a medida que aumenta la distancia a la balsa. Por ejemplo, la concentración de F⁻ disminuye ca. 10 veces a 0.5 km, ca. 40 veces a 1.5km y ca. 90 veces a 54 km. En cuanto a PO₄³⁻ y SO₄²⁻, sus concentraciones disminuyen hasta alcanzar valores de fondo a 1.5 km.

La fracción insoluble de la deposición atmosférica en la balsa está enriquecida en U, V, Cu y REE, al igual que el PG en sí (Rutherford et al., 1996; Mazzilli et al., 1999;

Enamorado et al., 2009). Al igual que pasa con la fracción soluble, las concentraciones en la fracción insoluble de U, V, y Cu disminuyen al aumentar la distancia a la balsa.

Con la contribución de fuentes intentamos conocer cuánto contribuye la fuente PG a la deposición atmosférica de la ciudad de Huelva. Para eso, un total de 9 fuentes se han identificado en este estudio. Entre ellas encontramos fuentes naturales y antropogénicas (Fig. 22).

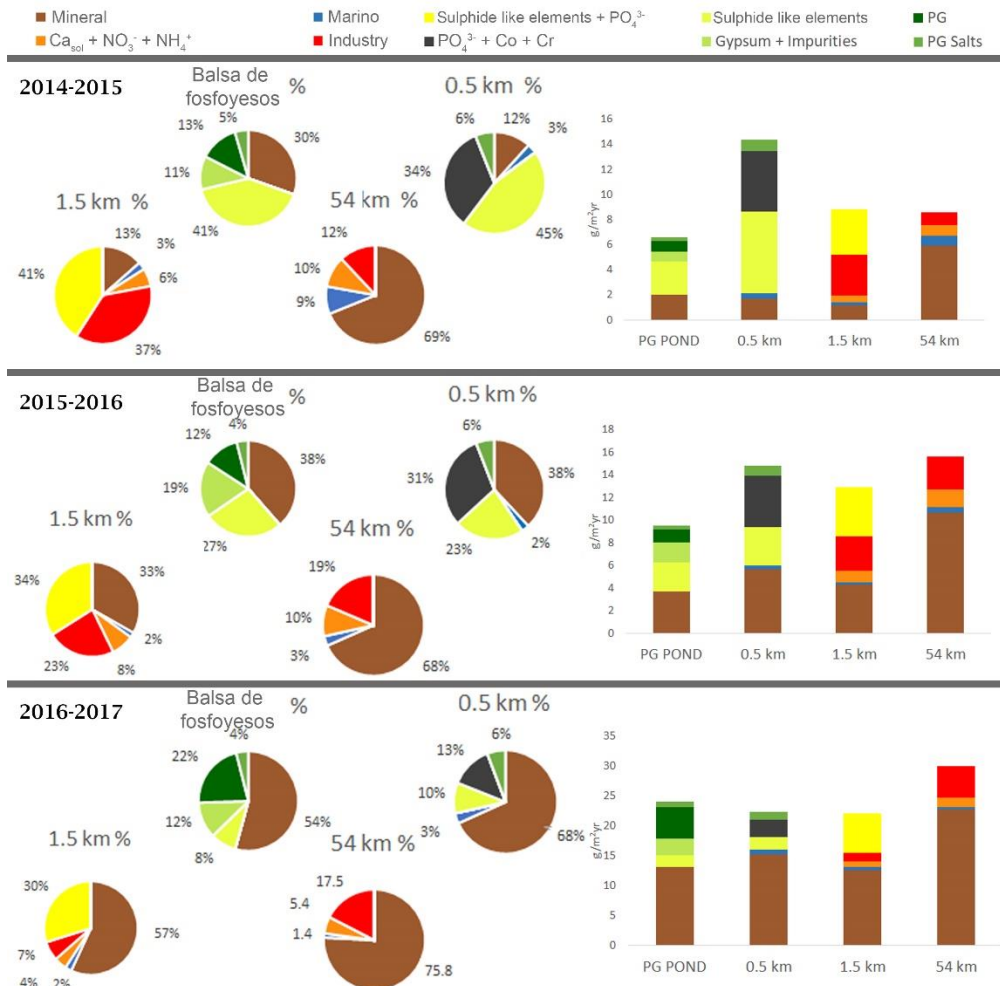


Fig. 22. Contribución anual de fuentes en los puntos de muestreo balsa de fosfoyesos, 0.5 km, 1.5 km y 54 km.

Tres fuentes son naturales. La más importante es la mineral, asociada a resuspensión de suelos locales, así como a la deposición de intrusiones saharianas, típicas en la zona sobre todo en verano (Rodríguez et al., 2001). Una segunda fuente mineral asociada a la materia mineral soluble es la denominada Ca_{sol}+NO₃⁻+NH₄⁺. Por último, se

encuentra la fuente marina, identificada en la ciudad de Huelva. A 0.5 km de la balsa de PG se identifica una fuente relacionada con el tráfico.

Dos fuentes industriales se han identificado en los cuatro puntos de muestreo. La fuente denominada *Industry* y *°Sulphide like elements*. La última ha sido identificada previamente en el polvo doméstico de la ciudad (Capítulo III) y relacionada directamente con las emisiones industriales.

Por último, tres fuentes se han asociado directamente al depósito de PG. La fuente *Gypsum+impurities* está compuesta por partículas resuspendidas del PG sólido, especialmente del yeso con impurezas que permanece tras el tratamiento de la roca fosfórica. Esta fuente contribuye en un 13% a la deposición atmosférica de la balsa. Una segunda fuente asociada al residuo es la denominada PG y proviene de partículas de PG resuspendidas del residuo. Aparece también en la balsa y contribuye en un 18%. La última fuente derivada del residuo se denomina *Layered salts* y está asociada a las

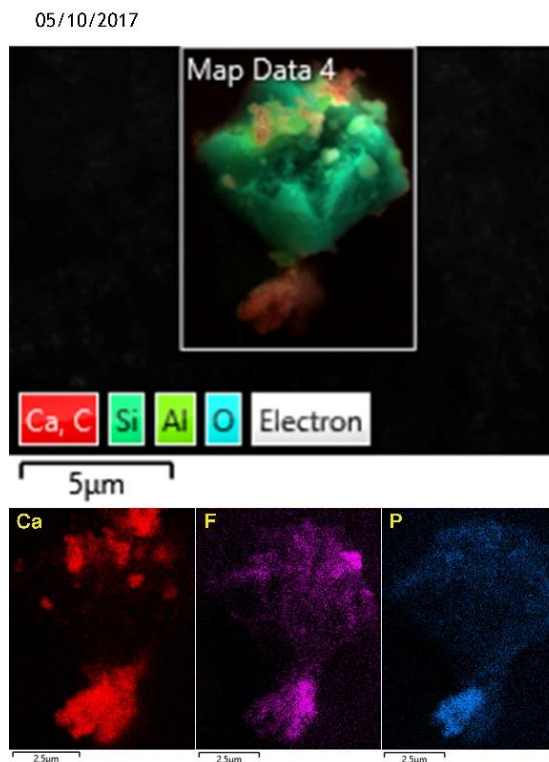


Fig. 23. Mapa elemental de una partícula recogida mediante el método flat plate a 0.5 km del depósito de fosfoyesos (Art. 5)

sales bandeadas. Esta fuente contribuye un 4% en balsa y alcanza el punto a 0.5 km, contribuyendo en un 6% de la deposición total.

Estas tres fuentes contribuyen en un 35% de la deposición atmosférica en la balsa y aumentan a partir del segundo año de estudio, cuando se comienza a trabajar con maquinaria pesada y el PG se resuspende. La fuente asociada a las sales bandeadas es la única fuente discriminada que alcanza la ciudad, a 0.5 km, contribuyendo en un 6% (Fig. 22).

Gracias al análisis individual de tamaño, forma y composición de más de 7000 partículas recogidas mediante el método flat-plate, se concluye que las partículas fugitivas que alcanzan el punto a 0.5 km derivadas del depósito son partículas pequeñas, de $< 10 \mu\text{m}$ de diámetro y compuestas por $\text{Ca} \pm \text{S} \pm \text{P} \pm \text{F}$ (Fig. 23). Otras partículas pequeñas relacionadas directamente con el residuo son el yeso, partículas ricas en flúor y partículas complejas. Este tipo de partículas aumenta su contribución bajo vientos del SW.

5.5. Conclusión

La resuspensión de partículas fugitivas derivadas del depósito de PG (PG, yeso con impurezas, y, sales bandeadas) produce una acidificación de la deposición atmosférica, especialmente para WD. La fracción soluble cobra importancia en la balsa debido a la resuspensión del F^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} y NH_4^+ contenidos en el residuo. La concentración de estos elementos disminuye a medida que aumenta la distancia al depósito.

Una fuente derivada del residuo (sales bandeadas) ha sido identificada a 0.5 km de distancia contribuyendo en un 6% de la deposición total anual. Las partículas que alcanzan este punto derivadas del residuo son partículas de diámetro $< 10 \mu\text{m}$. Se trata de partículas ricas en flúor, mezclas complejas, yeso y, de composición $\text{Ca} \pm \text{S} \pm \text{P}$.

El futuro plan de restauración implica movimientos de tierra y uso de maquinaria pesada, lo cual puede provocar un incremento en la generación de partículas fugitivas por resuspensión. Por tanto, durante el proceso de restauración debería considerarse la implementación de un plan de vigilancia ambiental cuyo fin sea evitar que las partículas derivadas del residuo alcancen la ciudad bajo vientos de componente SW-S-SE.

ARTÍCULO N° 5

Tórres-Sánchez R., D. Sánchez-Rodas, A.M. Sánchez de la Campa, K. Kandler, K. Schneiders, J.D. de la Rosa

Geochemistry and source contribution of fugitive phosphogypsum particles
in Huelva, (SW Spain)

Atmospheric Research

Publicado en: 2019

Factor de Impacto de la revista (2018): 4.114

Factor de Impacto de la revista en cinco años (2013-2018): 4.024

CHAPTER VI.

Conclusions

The main conclusions of the thesis are:

1. The geochemical evolution of brines present in the PG evaporation pond located in Huelva and the interaction of rainfall with layered salts and PG have been studied. Results show that brines are more concentrated than process water in literature, due to an annual cycle of evaporation-precipitation-dissolution repeated for decades. Brines are mainly enriched in SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , As, U, Cd, V, y Cr, that show higher concentrations in summer, associated to the evaporation of brines. Lower concentrations are found in the rainy season, associated to the dilution effect of rainfall.

On the contrary, F^- shows the highest concentrations in brines after the rainy season and the lowest in summer. This is explained by the dissolution of the malladrite (Na_2SiF_6) contained in the layered salts during the rainy season and the precipitation of malladrite in summer. A sharp decrease in F^- concentrations is observed during April and May, decreasing up to 1.1 g/l in June until the rainy season. The recharge of evaporation pond taking place in July and August, increases the concentrations of F^- in brines.

The elimination of layered salts and brines in the PG pond would avoid the generation of new brines during the rainy season. The high concentrations of toxic compounds require a specific treatment for brines. Finally, results suggest the need of including in a future restoration plan the removal of layered salts and brines at the end of the summer.

2. For the first time the concentrations of gaseous HF in a PG deposit and the nearby city have been recorded. Furthermore, emission experiments conducted under both laboratory and field conditions, have been performed in order to obtain an HF emission rate from the different phase of the deposit (brines, PG and layered salts).

In Huelva the background concentration of HF is settled in 40 ng/m^3 , significantly higher than the global background (3.0 ng/m^3) due to the proximity to HF sources such as PG deposit, fertilizer industry and sea spray. Higher concentrations are recorded in May, coinciding with average temperatures $> 20 \text{ }^\circ\text{C}$ and SW-S-SSE winds the concentrations increases up to $0.5 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ in the afternoon (12-18 pm) at 1.5 km from the deposit. The increase is associated to the brines evaporation. Regarding the PG pond and surroundings, concentrations of HF are higher than in the city, reaching $17 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ in the centre of the PG evaporation pond.

Concentrations in winter are lower than those observed in summer, probably due to the low average temperature which do not support the brines evaporation. For this reason, concentrations remain in background values at 1.5 km most of the time. Occasional increases during winter can be derived from seas pray (reaching $0.1 - 0.2 \text{ } \mu\text{g/m}^3$) and the activity of the fertilizer industry (up to $6.8 \text{ } \mu\text{g/m}^3$). Furthermore, the HF emission by the PG in winter has been recorded at 0.5 km distance, reaching up to $2.0 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ of HF.

The results of the evaporation experiment under field conditions show that in absence of brines and layered salts, rainfall do not produce HF emission. Therefore, the HF emission derived from the PG deposit would be drastically decreased and derived only from the PG, that has a low emission rate settled in 74 and 21 g/m^3 in summer and winter, respectively.

3. A preliminary study on atmospheric pollution based on household dust have been conducted in order to identify the APM fraction affected by PG fugitive particles. After the analysis of 56 samples of representative household dust of the city of Huelva it is observed that PG tracers (Th and U) are associated to the source discriminated as polluted soils and in the east part (closer to the PG deposit) are also associated to the industrial activity. It is necessary therefore to study the total atmospheric deposition in the surroundings of the PG deposit and in the east zone of the city of Huelva.

4. The total atmospheric deposition in the PG evaporation pond and at increasing distances (0.5, 1.5 y 54 km) has been studied. The atmospheric deposition in PG pond is characterized by the acidification caused by high concentrations of F^- , PO_4^{3-} y SO_4^{2-} . The concentration of those compounds and metals associated to the deposit (e.g. U, V and REE) decrease with increasing distance reaching background values at 1.5 km for most of them. The PMF model discriminates three sources associated to the residue: PG, Gypsum + Impurities and Layered salts. The three sources account for 35% ($7.7 - 23.1 \text{ g/m}^2\text{yr}$) of the total atmospheric deposition in the PG pond and

Layered salts reaches the city (0.5 km) contributing in 6% (1.0 – 2.0 g/m²yr) to the total atmospheric deposition.

The high resolution sampling (flat-plate method) of deposited particles at 0.5 km shows that particles associated to the residue are < 10 µm aerodynamic diameter and composed by Ca ± S ± P, fluoride rich particles, gypsum and complex mixtures. Their concentration increases in May and reach the city under SW-S-SE winds.

During the second and third year of study, works with heavy machinery took place, increasing the contribution of the PG source from 12% (2.4 g/m²) to 21% (14 g/m²) during the last year of study. For this reason, an environmental surveillance plan should be included in a future restoration plan of the PG deposit in order to avoid the impact of fugitive particles in the city of Huelva.

CAPÍTULO VI.

Conclusiones

Las principales conclusiones de la tesis son:

1. Se ha estudiado la evolución geoquímica de las salmueras presentes en la balsa de evaporación del depósito de fosfoyesos (PG) localizado en la ciudad de Huelva. Los resultados muestran que las salmueras presentes en el depósito de PG de Huelva están más concentradas que las aguas de proceso en la literatura. Esto es debido a ciclos continuados de evaporación-precipitación-disolución. Las salmueras están enriquecidas en elementos como SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , As, U, Cd, V, y Cr, los cuales muestran una concentración superior en verano, asociada a la evaporación de salmueras, mientras que las concentraciones inferiores se dan en abril, al final de la época lluviosa.

El F^- muestra una estacionalidad opuesta, con concentraciones superiores al final de la época lluviosa, y concentraciones inferiores en verano. Las concentraciones superiores en la época lluviosa se explican por la disolución del mineral malladrita (Na_2SiF_6) presente en las sales bandeadas, mientras que, en verano, el F^- precipita. Se observa una disminución drástica de las concentraciones en los meses de abril y mayo, manteniendo concentraciones relativamente estables (en torno a 1,1 g/l) hasta el comienzo de la época lluviosa. La recarga de la balsa de evaporación en julio y agosto incrementa las concentraciones de F^- en las salmueras.

La eliminación de sales bandeadas y salmueras en la balsa de evaporación evitaría la regeneración de salmueras en la época lluviosa. La alta concentración de elementos tóxicos hace que se requiera de un tratamiento específico para las salmueras. Los resultados sugieren la necesidad de incluir en un futuro plan de restauración la eliminación de sales bandeadas y salmueras a final de verano.

2. Por primera vez se han estudiado las concentraciones de HF en las inmediaciones de un depósito de PG y la ciudad cercana. Además, mediante experimentos en laboratorio y campo se han obtenido tasas de emisión de HF de las distintas fases del depósito de PG: PG, sales bandeadas y salmueras.

Los resultados muestran una concentración de fondo (40 ng/m^3) superior a la concentración de fondo global (3.0 ng/m^3) debido a la cercanía de diversas fuentes:

depósito de PG, industria fertilizante y, agua marina. En el mes de mayo, coincidiendo con temperaturas promedio $> 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ y vientos del SW-S-SSE se observa un incremento de la concentración entre las 12 y las 18 pm hasta los $0.5\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$, a una distancia de 1.5 km. Las concentraciones medidas en los alrededores de la balsa son superiores a las medidas a 1.5 km de distancia, pudiendo alcanzar hasta $17\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ en el centro de la balsa de evaporación.

Durante el invierno las concentraciones son inferiores debido a que la temperatura alcanzada no favorecen la evaporación de la principal fuente de HF (salmueras). Por tanto, las concentraciones se mantienen a 1.5 km en el nivel de fondo excepto por pequeños impactos derivados del agua marina o la industria fertilizante, pudiendo llegar a alcanzar entre $0.1 - 0.2\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ los primeros, y, hasta $6.8\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ el segundo. Además, el impacto de los PG sólidos en invierno se recoge a 0.5 km de distancia del depósito, pudiendo llegar a alcanzar concentraciones de hasta $2.0\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Gracias al experimento de evaporación de salmueras, se observa que la retirada de las salmueras y sales bandeadas disminuiría drásticamente la emisión de HF por parte del depósito de PG, ya que el PG sólido tiene una tasa de emisión diaria relativamente baja, de 74 y $21\text{ g}/\text{m}^3$ en verano y en invierno, respectivamente.

3. Se ha realizado un estudio preliminar de la contaminación a través del polvo doméstico con el fin de determinar la fracción particular de interés para la tesis. A partir del análisis de 56 muestras se concluye que los trazadores inorgánicos de la contaminación derivada del depósito de PG (Th y U) se encuentran sobre todo en la zona más cercana al depósito. Estos elementos están asociados a los factores discriminados como suelo contaminado y, actividad industrial.

Es por tanto necesario estudiar la deposición atmosférica del residuo y la ciudad de Huelva para determinar el alcance de las partículas fugitivas del residuo.

4. Se estudia la deposición atmosférica total en la balsa de evaporación y a distancias crecientes (0.5, 1.5 y 54 km). La deposición atmosférica en el depósito de PG se caracteriza por una acidificación provocada por altas concentraciones de F^- , PO_4^{3-} y, SO_4^{2-} . Las concentraciones de estos compuestos disminuyen con la distancia hasta alcanzar valores de fondo a tan sólo 1.5 km de distancia para la mayoría (eg. SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , U, V, y REE). Gracias al uso del modelo de factorización de matriz positiva (PMF 5.0) se han identificado tres fuentes asociadas al residuo: PG sólido, Gypsum + Impurities, y, sales bandeadas. Las tres fuentes representan un 35% de la deposición total anual en el centro del depósito ($7.7 - 23.1\text{ g}/\text{m}^2\text{año}$) mientras que la fuente

asociada a las sales bandeadas alcanza el punto de muestreo a 0.5 km y contribuye en un 6% de la deposición total anual ($1.2 - 2.0 \text{ g/m}^2\text{año}$).

Gracias al muestreo a alta resolución de partículas depositadas a 0.5 km se observa que las partículas asociadas al residuo son pequeñas $< 10 \mu\text{m}$ de diámetro y están compuestas por $\text{Ca} \pm \text{S} \pm \text{P}$, son ricas en flúor, yeso y, mezclas complejas. Su concentración aumenta en mayo y alcanzan la ciudad bajo vientos de componente SW-S-SE.

Durante el segundo año de muestreo se realizan tareas con maquinaria pesada incrementando la contribución de la fuente PG en un 8%. Es por tanto necesario implementar un plan de vigilancia ambiental durante la fase de restauración con el fin de evitar el impacto de partículas fugitivas derivadas del residuo en la ciudad de Huelva, especialmente a 0.5.

References

- Abril J.M., García-Tenorio R., Enamorado S.M., Hurtado M.D., Andreu L., Delgado A., 2008. The cumulative effect of three decades of phosphogypsum amendments in reclaimed marsh soils from SW Spain: 226Ra, 238U and Cd contents in soils and tomato fruit. *Science of the Total Environment*, 403: 80-88
- Abril J.M., García-Tenorio R., Perriñez R., Enamorado S.M., Andreu L., Delgado A., 2009. Occupational dosimetric assessment (inhalation pathway) from the application of phosphogypsum in agricultura in South West Spain. *Journal of Environmental Radioactivity*, 100: 29-34.
- Aiuppa A., Franco A., Von Glasow R., Allen A.G., D'Alessandro W., Mather T.A., Pyle D.M., Valenza M., 2006. The tropospheric processing of acidic gases and hydrogen sulphide in volcanic gas plumes as inferred from field and model investigations. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, European Geosciences Union* 6, 11653-11680.
- Ajam L., Ouezdou M. B., Felfoul H. S., El Meni R., 2009. Characterization of the Tunisian phosphogypsum and its valorization in clay bricks. *Construction and Building Materials*, 23: 3240-3247.
- Ávila A., Rodrigo A., 2004. Tracce metals fluxes in bulk deposition throughfall and stemflow at two evergreen oak stands in NE Spain subject to different exposure to the industrial environment. *Atmospheric Environment*, 38: 171-180.
- Baeza A., Corbacho J.A., Rodríguez A., Galván J., García-Tenorio R., Manjón G., Mantero J., Vioque I., Arnold A., Grossic C., Serrano I., Vallés I., Vargas A., 2012. Influence of the Fukushima Dai-ichi nuclear accident on Spanish environmental radioactivity levels. *Journal of Environmental Radioactivity*, 114: 138-145.
- Battistoni P., Carniani E., Fratesi V., Balboni P., Tornabuoni P., 2006. Chemical-Physical Pretreatment of Phosphogypsum Leachate. *Industrial & Engineering Chemical Research*, 45: 3237-3242.
- Bertolini J. C., 1992. Hydrofluoric acid: A review of toxicity. *The journal of Emergency Medmne*, IO: 163-1 66.
- Bituh T., Vučić Z., Marović G., Prlić I., 2013. A new approach to determine the phosphogypsum spread from the deposition site into the environment. *Journal of Hazardous Materials*, 261: 584-592.
- Bolívar J.P., García-Tenorio R., Mas J., 1998. Radioactivity of phosphogypsum in the south-west of Spain. *Radiation Protection Dosimetry*, 76: 185-189.
- Bolívar J.P., García-Tenorio R., Vaca F., 2000. Radioecological study of an estuarine system located in the south of Spain. *Water Research*, 34: 2941-2950.

- Borrego J., López-González N., Carro B., Lozano-Soria O., 2004. Origin of the anomalies in light and middle REE in sediments of an estuary affected by phosphogypsum wastes (south-western Spain). *Marine Pollution Bulletin*, 49: 1045-1053.
- Borylo A., Nowicki W., Skwarzec B., 2013. The concentration of Trace Metals in selected cultivated and meadow plants collected from the vicinity of a phosphogypsum stack in Northern Poland. *Polish Journal of Environmental Studies*, 22: 347-356.
- Caliani J.C., 2012. Risk-based assessment of multimetallic soil pollution in the industrialized peri-urban area of Huelva, Spain. *Environmental Geochemistry Health*, 34: 123-139.
- Cánovas C.R., Macías F., Pérez-López R., Basallote D., Millán-Becerro R., 2018. Valorization of wastes from the fertilizer industry: Current status and future trends. *Journal of Cleaner Production*, 174: 678-690.
- Cánovas C.R., Chapron S., Arrachart G., Pellet-Rostaing S., 2019. Leaching of rare earth elements (REE) and impurities from phosphogypsum: A preliminary insight for further recovery of critical raw materials. *Journal of Cleaner Production*, 219: 225-235.
- Cárdenas-Escudero C., Morales-Flórez V., Pérez-López R., Santos A., Esquivias L., 2011. Procedure to use phosphogypsum industrial waste for mineral CO₂ sequestration. *Journal of hazardous materials*, 196: 431-435.
- Carter W.P.L., Cocker III D.R., Fitz D.R., Malkina I.L., Bumiller K., Sauer C., Pisano J., Bufalino C. Song C., 2005. A new environmental chamber for evaluation of gas-phase chemical mechanisms and secondary aerosol formation. *Atmospheric Environment*, 40: 7768-7788.
- Castillo S., de la Rosa J.D., Sánchez de la Campa A.M., González-Castanedo Y., Fernández-Camacho R., 2013. Heavy metal deposition fluxes affecting and Atlantic coastal area in the southwest of Spain. *Atmospheric Environment*, 77: 509-517.
- Cheng M.D., 2018. Atmospheric chemistry of hydrogen fluoride. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 75: 1-16.
- Chill A.C., Transtrum L.G., Pack M.R., Holloman JR. A., 2012. Facilities and techniques for maintaining a controlled fluoride environment in vegetation studies. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 9: 22-27.
- Coleman, P., Mascarenhas, R. and Rumsby, P., 2006. Review of the Toxicity and Environmental Behaviour of Hydrogen Fluoride in Air. Almondsbury, Bristol. Environment Agency of U.K.
- Cuadri A.A., Navarro F.J., García-Morales M., Bolívar J.P., 2014. Valorization of phosphogypsum waste as asphaltic bitumen modifier. *Journal of Hazardous Materials*, 279: 11-16.
- Dartan G., Taspınar F., Toroz I., 2017. Analysis of fluoride pollution from fertilizer industry and phosphogypsum piles in agricultural area. *Journal of Industrial Pollution Control*, 33: 662-669.

De la Rosa J.D., Sánchez de la Campa A.M., Alastuey A., Querol X., González-Castanedo Y., Fernández-Camacho R., Stein A.F., 2010. Using PM₁₀ geochemical mpas for defining the origin of atmospheric pollution in Andalusia (Southern Spain). *Atmospheric Environment*, 44: 4595-4605.

Ding W., Chen Q., Sun H., Peng T., 2019. Modified mineral carbonation of phosphogypsum for CO₂ sequestration. *Journal of CO₂ utilization*, 34: 507-515.

Dueñas C., Fernández M.C., Cañete S., Pérez M., 2010. Radiological impacts of natural radioactivity from phosphogypsum piles in Huelva (SW Spain). *Radiation Measurements*, 45: 242- 246.

Döğeroğlu T., Çiçek A., Kara S.,2003. Short-Term Effects of Hydrogen Fluoride on *Nicotiana tabacum* L. *Journal of Environmental Science and Health*, 38: 561-570,

Enamorado S., Abril J.M., Mas J.L., Periañez R., Polvillo O., Delgado A., Quintero J.M., 2009. Transfer of Cd, Pb, Ra, and U from Phosphogypsum Amended Soils to Tomato Plants. *Water Air Soil Pollution*, 203: 65-77.

Engels F., El papel del trabajo en la transformación del mono en hombre, 1876. *Die Neue Zeit*, 44: 1895-1896.

European Parliament press note. 12nd February 2010.

Fernández-Camacho R., de la Rosa J., Sánchez de la Campa A.M., González-Castanedo Y., Alastuey A., Querol X., Rodríguez S., 2010. Geochemical characterization of Cu-smelter emission plumes with impact in an urban area of SW Spain. *Atmospheric Research*, 96: 590-601.

Fernández-Olmo I., Puente M., Montecalvo L., Irabien A., 2014. Source contribution to the bulk atmospheric deposition of minor and trace elements in a Northern Spanish coastal urban area. *Atmospheric Research*, 145-146: 80-91.

Finlayson-Pitts, B.J., and Pitts, J.N. Jr., 1986. *Atmospheric chemistry. Fundamentals and experimental techniques*. United States.

Finlayson-Pitts B.J, Pitts Jr. J.N., 2000. *Chemistry of the Upper and Lower atmosphere*. Academic Press, San Diego (969 pp).

Fourneau F., 1980. *Huelva hacia el desarrollo*, Diputación Provincial de Huelva.

Ghose M.K. and Majee S.R., 2000. Assesment of the impact on the air environment due to opencast coal mining- an Indian case study. *Atmospheric Environment*, 34: 2791-2796.

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

Guerzoni S., Rampazzo G., Molinaroli E., Rossini P., 2005. Atmospheric bulk deposition to the Lagoon of Venice: Part II. Source apportionment analysis near the industrial zone of Porto Marghera, Italy. *Environment International*, 31: 975-982.

- Guillén M.T., Delgado J., Albanese S., Nieto J.M., Lima A., De Vivo B., 2011. Environmental geochemical mapping of Huelva municipality soils (SW Spain) as a tool to determine background and baseline values. *Journal of Geochemical Exploration*, 109: 59-69.
- Hassan S.K.M., 2012. Metal concentrations and distribution in the household, stairs and entryway dust of some Egyptian homes. *Atmospheric Environment*, 54: 207-215.
- Harrison J.J., Chipperfield M.P., Boone C.D., Dhomse S.S., Bernath P.F., Froidevaux L., Anderson J., Russel III J., 2015. Satellite observations of stratospheric hydrogen fluoride and comparisons with SLIMCAT calculations. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 15: 34361-34405.
- Hoke S.H., 2002. Hydrogen fluoride analyzer for gases and aerosols. *Analytica Chimica Acta*, 460: 219–225.
- Huang S., Tu J., Liu H., Hua M., Liao Q., Feng J., Weng Z., Huang G., 2009. Multivariate analysis of trace element concentrations in atmospheric deposition in the Yangtze River Delta, East China. *Atmospheric Environment*, 43: 5781-5790.
- Huang W., Duan D., Zhang Y., Cheng H., Ran Y., 2014. Heavy metals in particulate and colloidal matter from atmospheric deposition of urban Guangzhou, South China. *Marine Pollution Bulletin*, 85: 720-726
- Hughes P.R., Weinstein L.H., Johnson L.M., Braun A.R., 1985. Fluoride Transfer in the Environment: Accumulation and Effects on Cabbage Looper *Trichoplusia ni* of fluoride from water soluble salts and HF-Fumigated leaves. *Environmental Pollution*, 37: 175-192.
- Jayarathne T., Stockwell C., Yokelson R., Nakao S., Stone E., 2014. Emission of fine particle fluoride from biomass burning. *Environmental Science & Technology*, 48: 12636-12644.
- Kandler K., Benker N., Bundke U., Cuevas E., Ebert M., Knippertz P., Rodríguez S., Schütz L., Weinbruch S. 2007. Chemical composition and complex refractive index of Saharan Mineral dust at Izaña, Tenerife (Spain) derived by electron microscopy. *Atmospheric Environment* 41: 8058-8074.
- Kulczycka J., Kowalski Z., Smol M., Wirth H., 2016. Evaluation of the recovery of rare earth elements (REE) from phosphogypsum waste – case study of the Wizów chemical plant (Poland). *Journal of Cleaner Production*, 113: 345 – 354.
- Lewandowska A., Falkowska L., Jóźwik J., 2013. Factors determining the fluctuation of fluoride concentrations in PM10 aerosols in the urbanized coastal area of the Baltic Sea (Gdynia, Poland). *Environmental Science Pollution Research*, 20: 6109-6118.
- Li W.J., Shao L.Y., 2009. Observation of nitrate coatings on atmospheric mineral dust particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9: 1863-1871.
- Liao J., Hu C., Wang M., Li X., Ruan J., Zhu Y., Fairchild I.J., Hartland A., 2018 Assessing acid rain and climate effects on the temporal variation of dissolved organic matter in the unsaturated zone of a karstic system from southern China. *Journal of Hydrology*, 556: 475-487.

- Lieberman R.N., Knop Y., Izquierdo M., Palmerola N.M., De la Rosa J.D., Cohem H., Muñoz-Quirós C., Córdoba P., Querol X., 2018. Potential of hazardous waste encapsulation in concrete with coal fly ash and bivalve shells. *Journal of Cleaner Production*, 185: 870-881.
- Liu D., Wang C., Mei X., Zhang C., 2019. An effective treatment method for phosphogypsum. *Environmental Science and Pollution Research*, 26: 30533-30539.
- Lines I.G., 1995. A review of the manufacture, uses, incidents and hazard models for hydrogen fluoride. HSE Contract Research Report, No. 79/1995. ISBN 0-7176-0983-9.
- López-Abente G., Pollán Marina, Escolar A., Errezola M., Abairra V., 2001. Atlas de mortalidad por cáncer y otras causas en España 1978-1992. Ministerio de Sanidad y Consumo. Instituto de Salud Carlos III.
- López-Abente G., Aragonés N., Pérez-Gómez B., Pollán M., García-Pérez J., Ramis R., Fernández-Navarro, 2014. Time trends in municipal distribution patterns of cancer mortality in Spain. *BMC Cancer*, 14: 535.
- Lucas J.P., Bellanger L., Le Strat Y., Le Tertre, Al., Glorennec P., Le Bot B., Etchevers A., Mandin C., Sèbille V., 2014. Source contributions of lead in residential floor dust and within-home variability of dust lead loading. *Science of the Total Environment*, 128: 27-34.
- Luo M., Cicerone R.J., Russel III J.M., Huang T.Y.W., 1994. Observations of stratospheric hydrogen fluoride by halogen occultation experiment (HALOE). *Journal of geophysical research*, 99: 16691-16705.
- Lysandrou M., and Pashalidis I., 2008. Uranium chemistry in stack solutions and leachates of phosphogypsum disposed at a coastal area in Cyprus. *Journal of Environmental Radioactivity*, 99, 359-366.
- Macías F., Cánovas C.R., Cruz-Hernández P., Carrero S., Asta M.P., Nieto J.M., Pérez-López R., 2017. An anomalous metal-rich phosphogypsum: Characterization and classification according to international regulations. *Journal of Hazardous Materials*, 331: 99-108.
- Mahmoud E. and El-Kader N.A., 2015. Heavy metal immobilization in contaminated soil using phosphogypsum and rice straw compost. *Land degradation & Development*, 26: 819 – 824.
- Mas J.L., San Miguel E.G., Bolívar J.P., Vaca F., Pérez-Moreno J.P., 2006. An assay on the effect of preliminary restoration tasks applied to a large TENORM wastes disposal in the south-west of Spain. *Science of the Total Environment*, 364: 55-66.
- Mazzilli B., Saueia C., 1999. Radiological implications of using phosphogypsum as a building material in Brazil. *Radiation Protection Dosimetry*, 86: 63-67.
- Myers N., Mittermeier R., Mittermeier C., da Fonseca G., Kent J., 2000. Biodiversity hotspot for conservation priorities. *Nature*, 403: 853-858.
- Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Salvador, P., Sánchez de la Campa, A., Gibbons, W. (2006). Variations in atmospheric PM trace metal content in Spanish towns: Illustrating the chemical complexity of the inorganic urban aerosol cocktail. *Atmospheric Environment*, 40(35): 6791–6803.

Ozsvath D. L., 2009. Fluoride and environmental health: a review. *Reviews in environmental science and biotechnology*, 8(1):59-79.

Papaslioti E., Pérez-López R., Parviainen A., Sarmiento A. M., Nieto J.M., Marchesi C., Delgado-Huertas A., Garrido C.J., 2018. Effects of seawater mixing on the mobility of trace elements in acid phosphogypsum leachates. *Marine Pollution Bulletin*, 127: 695-703.

Papastefanou C., Stoulos S., Ioannidou A., Manolopoulou M., 2006. The application of phosphogypsum in agriculture and the radiological impact. *Journal of Environmental radioactivity*, 89: 188-198.

Pérez-López R., Álvarez-Valero A.M., Nieto J.M., 2007. Changes in mobility of toxic elements during the production of phosphoric acid in the fertilizer industry of Huelva (SW, Spain) and environmental impact of phosphogypsum wastes. *Journal of Hazardous Materials*, 148: 745-750.

Pérez-López R., Nieto J.M., López-Coto I., Aguado J.L., Bolívar J.P., 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.

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

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

Periódico Odiel, 25th January 1964

Periódico Odiel, 1st October 1970.

Querol X., Alastuey A., de la Rosas J., Sánchez de la Campa A., Plana F., Ruiz C., 2002. Source apportionment analysis of atmospheric particulates in an industrialised urban site in southwestern Spain. *Atmospheric Environment*, 36: 3113-3125.

Querol X., Alastuey A., Viana M.M., Rodríguez S., Artíñano B., Salvador P., Santos S.G.D., Patier R.F., Ruiz R.C., de la Rosa J.D., Sánchez de la Campa A., Gil J.I., Mendez M., 2004. Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in Spain. *Journal of Aerosol Science*, 35: 1151-1172.

Rasmussen P.E., Beauchemin S., Chénier M., Levesque C., MacLean L.C.W., Marro L., Jones-Otazo H., Petrovic S., McDonald L.T., Gardner H.D., 2011. Canadian house dust study: lead bioaccessibility and speciation. *Environmental Science and Technology*, 45: 4959-4965.

Rasmussen P.E., Levesque C., Chénier M., Gardner H.D., Jones-Otazo H., Petrovic S., 2013. Canadian house dust study: population-based concentrations, loads and loading rates of arsenic, cadmium, chromium, copper, nickel, lead and zinc inside urban homes. *Science of the Total Environment*, 443: 520-529.

Reichholf J. H., 1986. Is Saharan Dust a Major Source of Nutrients for the Amazonian Rain Forest? *Studies on Neotropical Fauna and Environment*, 21: 251-255.

Rentería-Villalobos M., Vioque I., Mantero J., Manjón G., 2010. Radiological, chemical and morphological characterizations of phosphate rock and phosphogypsum from phosphoric acid factories in SW Spain. *Journal of Hazardous Materials*, 181: 193-203.

Riise G., Müller R.A., Haaland S., Weyhenmeyer G. A., 2018. Acid rain- a strong external driver that has suppressed water colour variability between lakes. *Boreal Environment Research*, 23: 69-81.

Rodríguez S., Querol X., Alastuey A., Kallos G., Kakaliagou O., 2001. Saharan dust contributions to PM10 and TSP levels in Southern and Eastern Spain. *Atmospheric Environment*, 35: 2433-2447.

Rufo L., Rodríguez N., Amils R., de la Fuente V., Jiménez-Ballesta R., 2007. Surface geochemistry of soils associated to the Tinto River (Huelva, SW Spain). *Science of the Total Environment*, 387: 223-227.

Rutherford P.M., Dudas M.J., Samek R.A., 1994. Environmental impact of phosphogypsum. *The Science of the Total Environment*, 149: 1-38.

Rutherford P.M., Dudas M.J., Arocena J.M., 1996. Heterogeneous distribution of radionuclides, barium and strontium in phosphogypsum by-product. *Science of the Total Environment*, 180: 201-209.

Rychkov V.N., Kirillov E.V., Kirillov S.V., Semenishchev V.S., Bunkov G.M., Botalov M.S., Smyshlyayev D.V., Malyshev A.S., 2018. Recovery of rare earth elements from phosphogypsum *Journal of Cleaner Production*, 196: 674-681.

Saadaoui E., Ghazel N., Romdhane C.B., Massoudi N., 2017. Phosphogypsum: potential uses and problems – a review. *International Journal of Environmental Studies*, DOI: 10.1080/00207233.2017.1330582

Sáenz Silván A., 2005. El SO₂ en Huelva: la historia de una contaminación. *Consejería de Medio Ambiente. Junta de Andalucía*.

Sánchez-de-la-Campa A., de la Rosa J., Alastuey A., Querol X., Mantilla E (2007) Geochemistry and origin of PM₁₀ at rural background site in South-Western Spain. *Environmental Research*, 103: 305-316.

Sánchez de la Campa A.M., Moreno T., de la Rosa J.D., González-Castanedo Y., Fernández-Camacho R., Alastuey A., Querol X., Stein A., Ramos J.L., Rodríguez S., Orellana I., Nava S., 2011. Assessment levels and chemical composition of APM in a city near a Cu-smelter factory in Spain *Journal of Environmental Monitoring*, 13: 1276-1287.

Sánchez de la Campa A.M., de la Rosa J., González-Castanedo Y., Fernández-Camacho, Alastuey A., Querol X., Stein A.F., Rodríguez S., Orellana I.G., Nava S., 2011b. Levels and chemical composition of PM in a city near a large Cu-smelter in Spain. *Journal of Environmental Monitoring*, 13: 1276.

Sánchez de la Campa A.M., Sánchez-Rodas D., Alsioufi L., Alastuey A., Querol X., de la Rosa J.D., 2018. Air quality trends in an industrialised area of SW Spain. *Journal of Cleaner Production*, 186: 465-474.

Sloof W., Eerens H.C., Janus J.A., Ros J.P.M., 1989. Integrated criteria document fluorides. National Institute of Public Health and Environmental Protection. Bilthoven, The Netherlands. Report n° 758474010.

Taher M.A., 2007. Influence of thermally treated phosphogypsum on the properties of Portland slag cement. *Resources Conservation & Recycling*, 52: 28-38.

Tayibi H., Choura M., López F.A., Alguacil F. J., López-Delgado A., 2009. Environmental impact and management of phosphogypsum. *Journal of Environmental Management*, 90: 2377-2386.

Tervahattu H., Hartonen K., Kerminen V., Kupiainen K., Aarnio P., Koskentalo T., Tuck A.F., Vaida V., 2002. New evidence of an organic layer on marine aerosols. *Journal of geophysical research*, 107: 4053.

The telegraph, Monday 8th December 1952.

Thompson R.J., McMullen T.B., Morgan G.B., 2016. Fluoride concentrations in the ambient air. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 21: 484-487.

U.S. Environmental Protection Agency, 1977. Wet and Dry deposition- A synopsis containing estimates of deposition velocities for some pollutants and trace gases in the atmosphere, report CERL-037, April.

Valkov A.V., Andreev V.A., Anufrieva A.V., Makaseev Y.N., Bezrukova S.A., Demyanenko N.V., 2014. Phosphogypsum technology with the extraction of valuable components. *Procedia Chemistry*, 11: 176-181.

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

Viñas Casasola M.J., Fernández Navarro P., Fajardo Rivas M.L., Gurucelain Raposo J.L., Alguacil Ojeda J., 2017. Distribución municipal de la incidencia de los tumores más frecuentes en un área de elevada mortalidad por cáncer. *Gaceta Sanitaria*, 31: 100-107.

Walawalkar M., Nichol C., Azimi G., 2016. Process investigation of the acid leaching of rare earth elements from phosphogypsum using HCl, HNO₃, and H₂SO₄. *Hydrometallurgy*, 166: 195-204.

Wang W., Wu F., Zen J., Wong M.H., 2013. Risk assessments of PAHs and Hg exposure via settled house dust and street dust, linking with their correlations in human hair. *Journal of Hazard Materials*, 263: 627-637.

Weinstein L.H., 1977. Fluoride and plant life. *Journal of Occupational Medicine*, 19: 49-78.

Weinstein L.H and Davidson A.W., 2003. Native plant species suitable as bioindicators and biomonitors for airborne fluoride. *Environmental pollution*, 125: 3-11.

Wong C.S.C., Li X.D., Zhang G., Qi S.H., Peng X.Z., 2003. Atmospheric deposition of heavy metals in the Pearl River Delta, China. *Atmospheric Environment*, 37: 767-776.

Yang J., Liu W., Zhang L., Xiao B., 2009. Preparation of load-bearing building materials from autoclaved phosphogypsum. *Construction and Building Materials*, 23: 687-693.

Ye L., Huang M., Zhong B., Wang X., Tu Q., Sun H., Wang C., Wu L., Chang M., 2018. Wet and dry deposition fluxes of heavy metals in Pearl River Delta Region (China): Characteristics, ecological risk assessment, and source apportionment. *Journal of Environmental Science*, 70: 106-123.

ANNEX

Anexo

Supplementary Information

The geochemical evolution of brines from phosphogypsum deposits in Huelva, Spain, and its environmental implications

Roy Nir Lieberman¹, Maria Izquierdo*¹, Patricia Córdoba¹, Natalia Moreno Palmerola¹, Xavier Querol¹, Ana M Sánchez de la Campa ^{2,3}, Oriol Font ¹, Haim Cohen⁴, Yaniv Knop⁵, Raquel Torres Sánchez ^{2,3}, Daniel Sánchez-Rodas ², Carmen Muñoz-Quiros ¹, Jesús D de la Rosa ^{2,3}

¹Institute of Environmental Assessment and Water Research (IDAEA), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), 18-26 Jordi Girona 08034, Barcelona, Spain.

²Associate Unit-University of Huelva "Atmospheric Pollution", Center for Research in Sustainable Chemistry – CIQSO, University of Huelva, Campus de El Carmen s/n, E-21071, Huelva, Spain

³Department of Earth Science, University of Huelva. Campus El Carmen E21007 Huelva, Spain

⁴Department of Chemical Sciences, Ariel University, Ariel, 40700, Israel

⁵Department of Civil Engineering, Ariel University, Ariel, 40700, Israel

Corresponding author: maria.izquierdo@idaea.csic.es

Figure S1. Relationship between rainfall and brine pH and the concentration selected trace elements in the brines from EP3

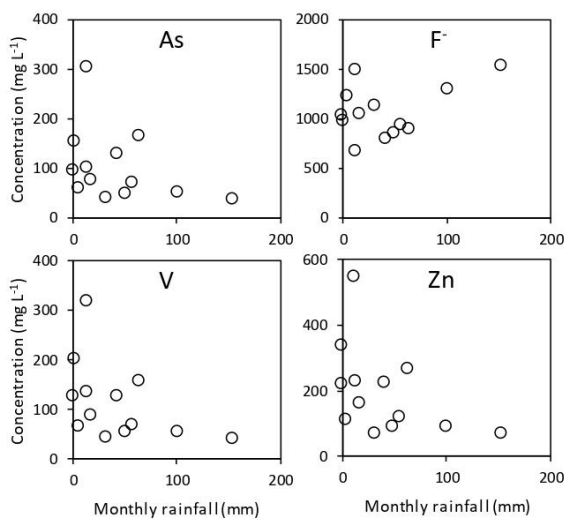
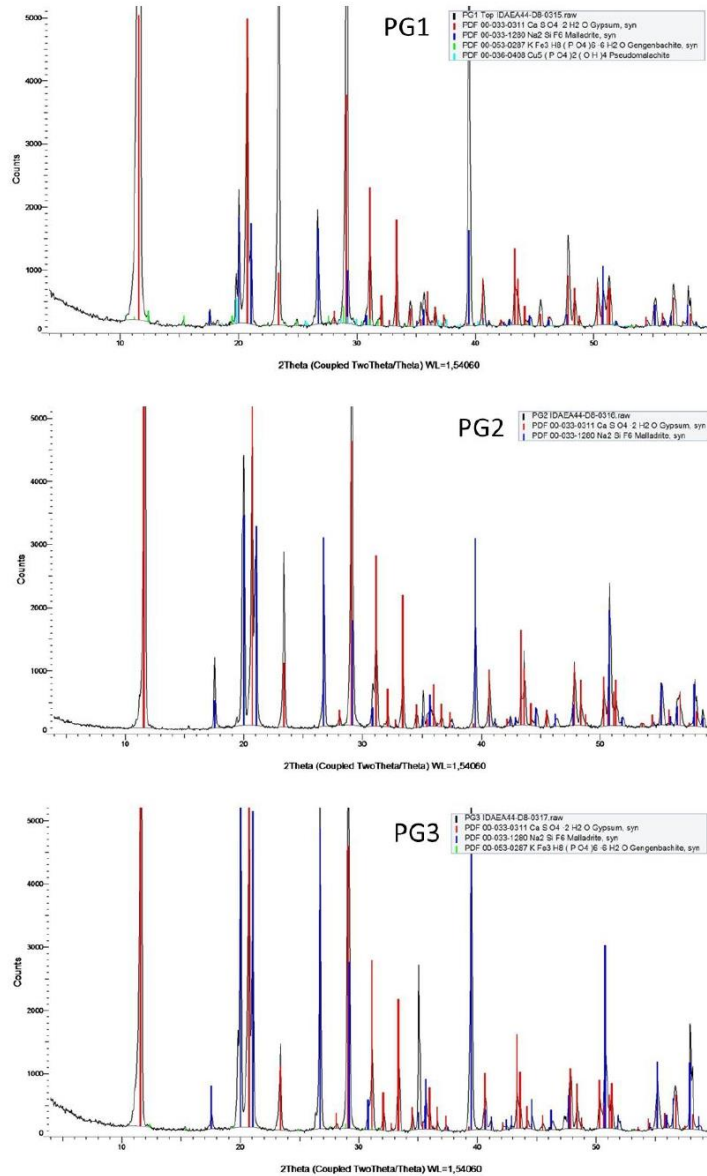
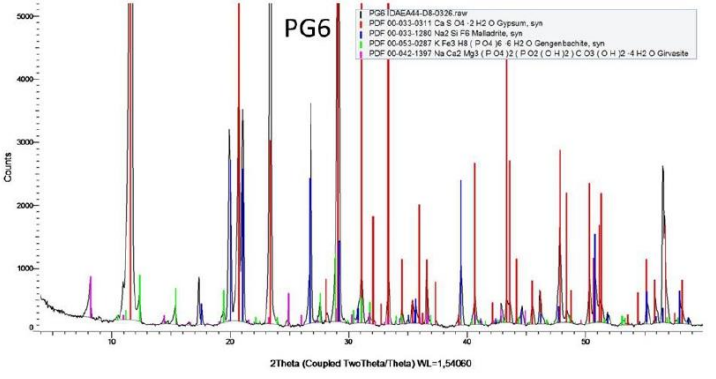
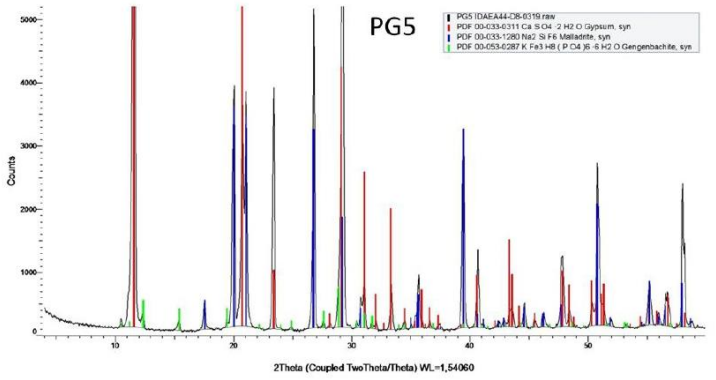
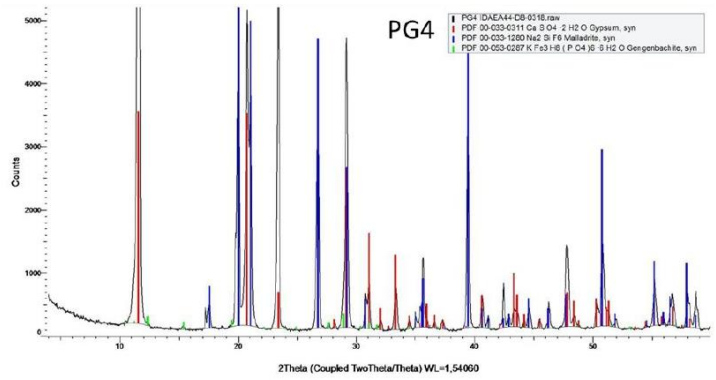
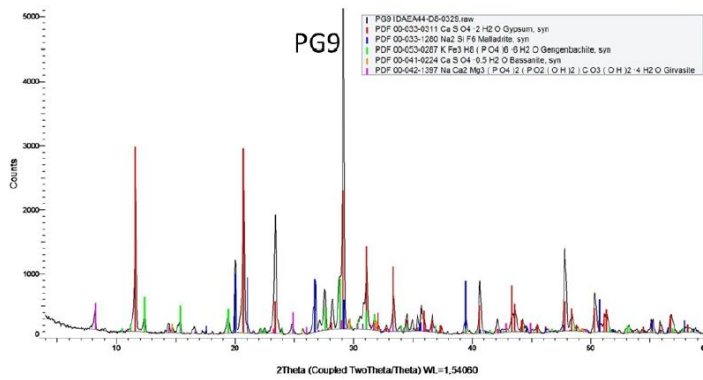
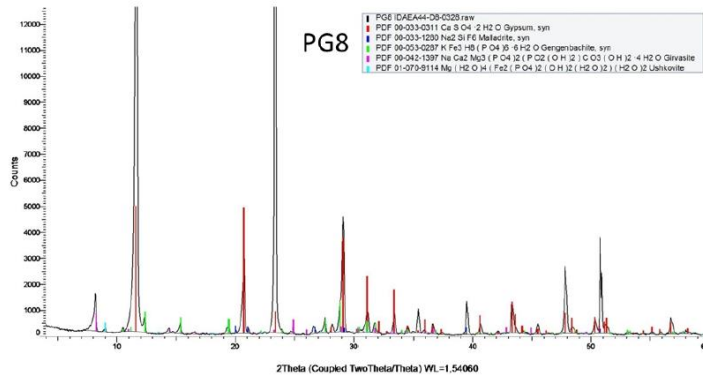
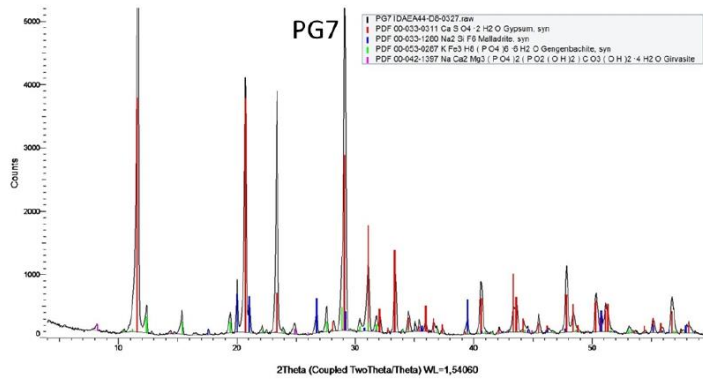
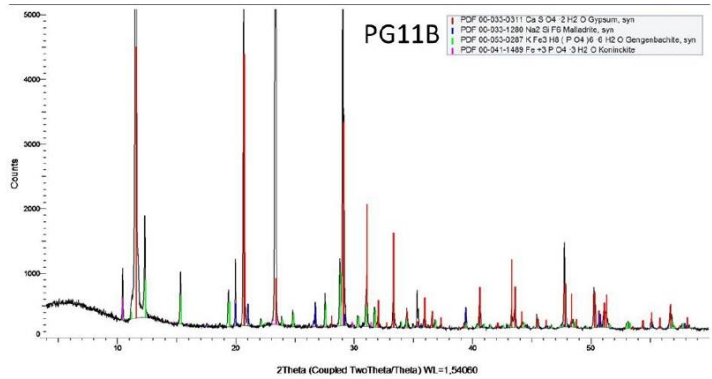
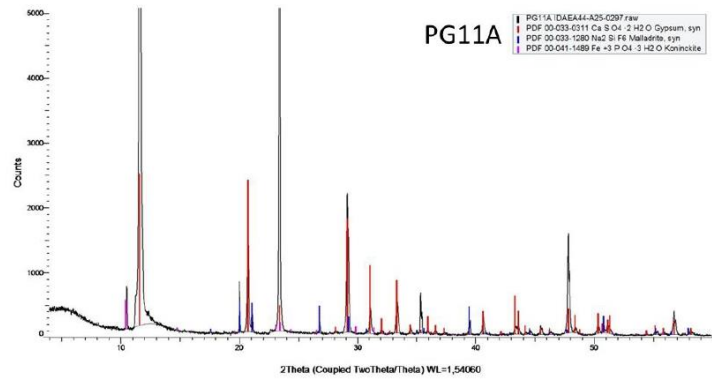
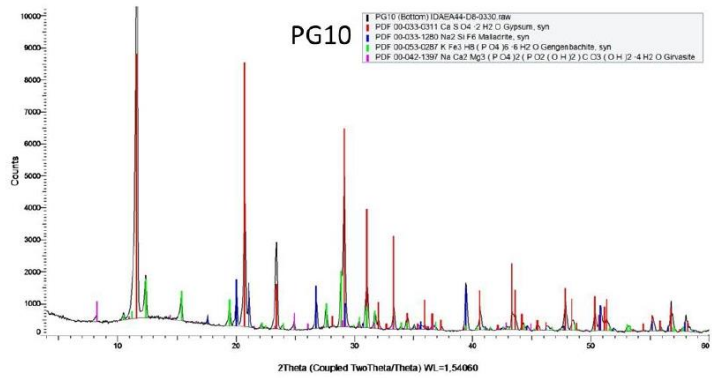


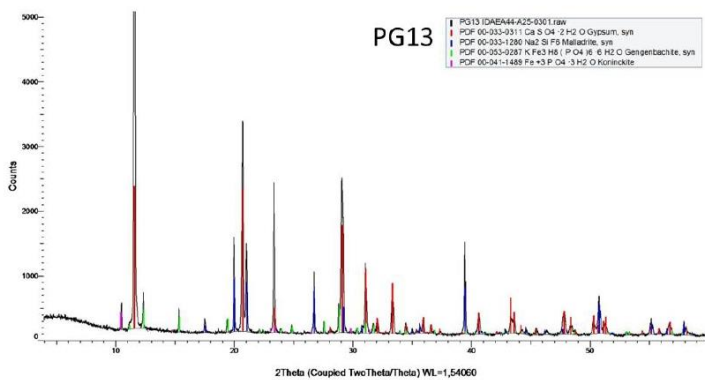
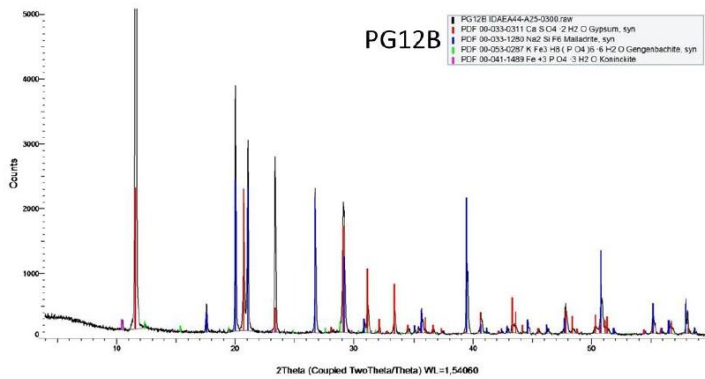
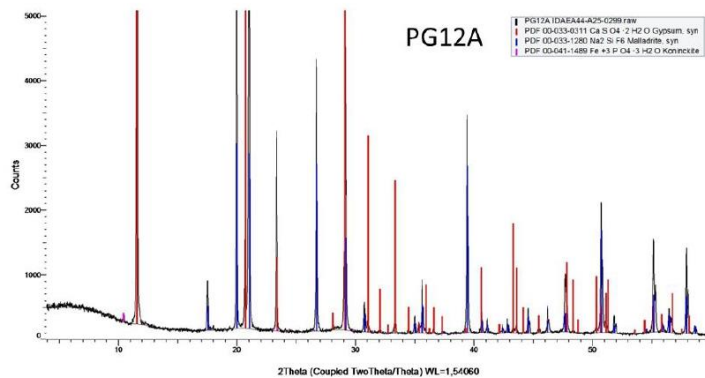
Figure S2. XRD spectra including the Powder Diffraction File numbers of the identified minerals.

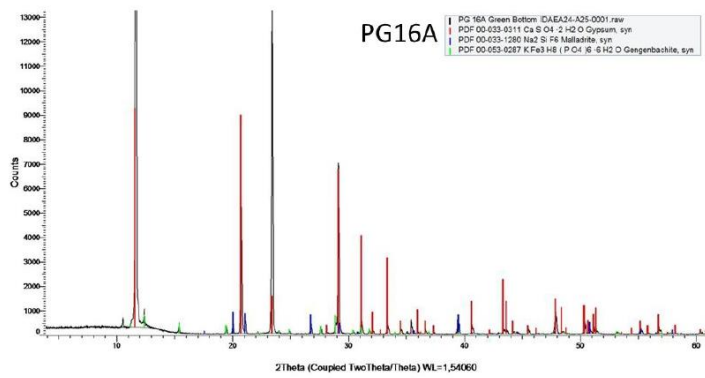
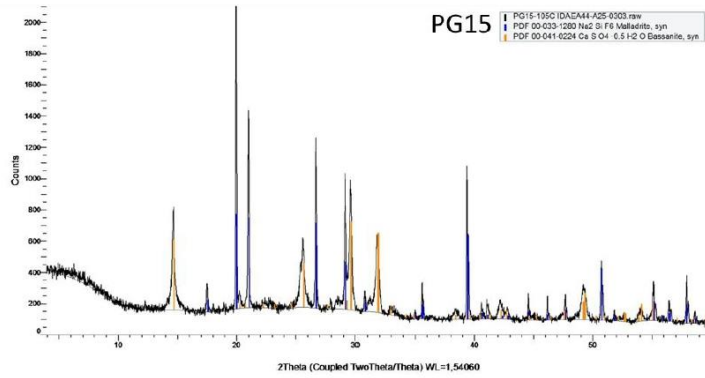
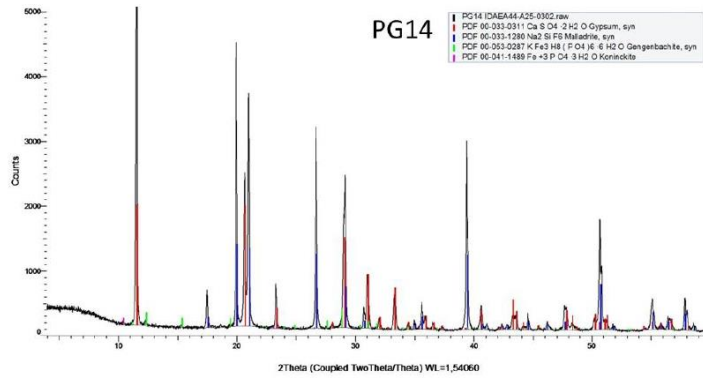


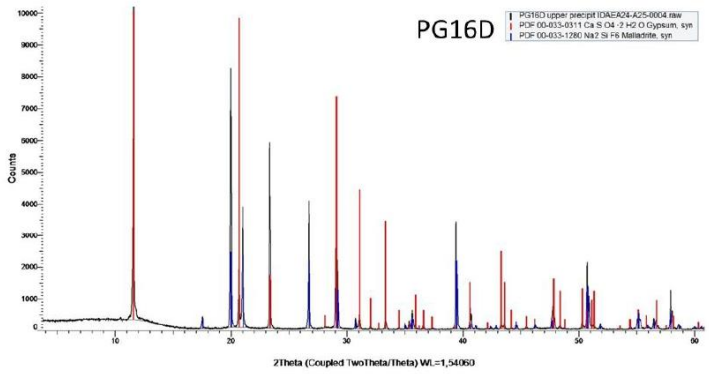
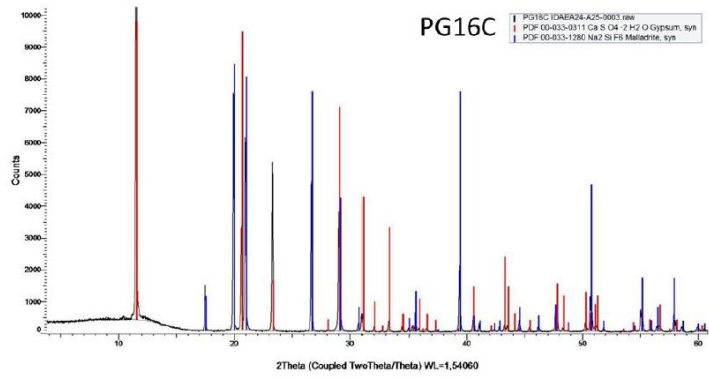
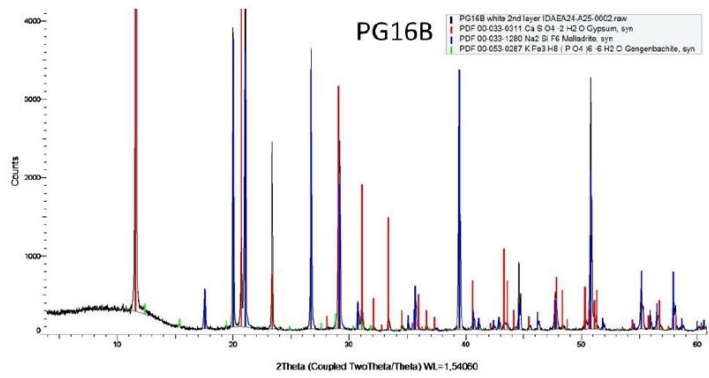


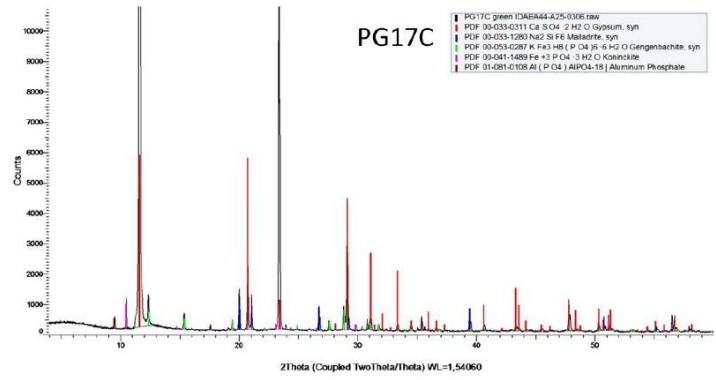
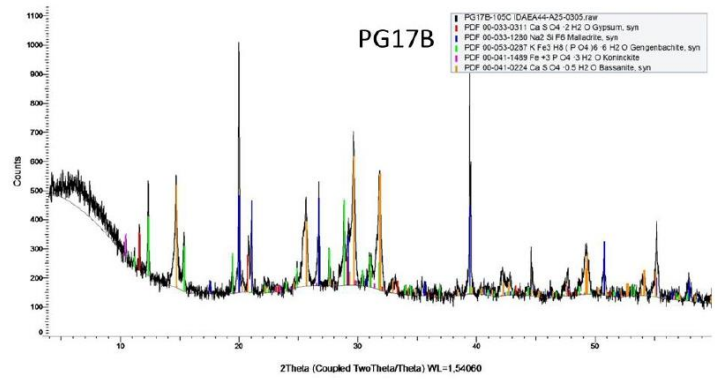
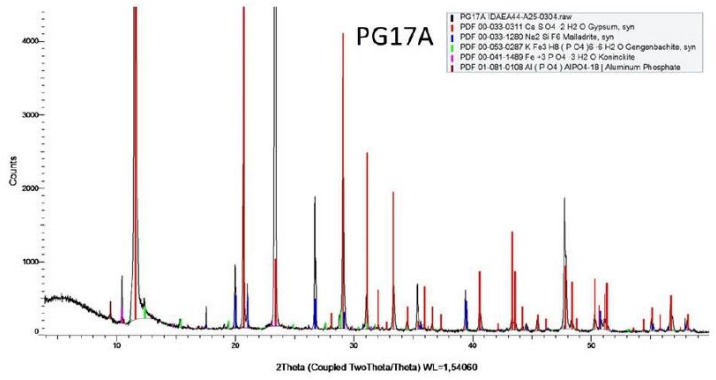












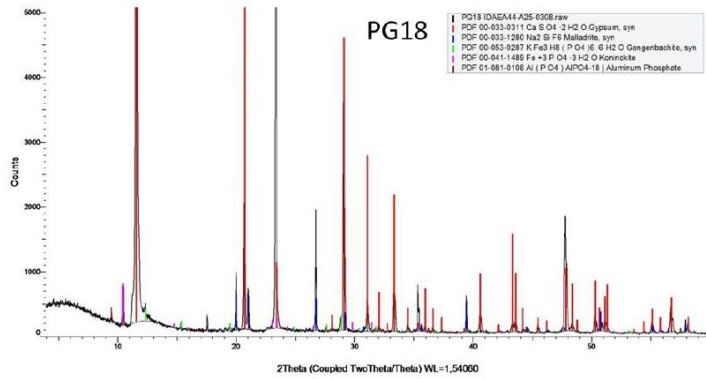
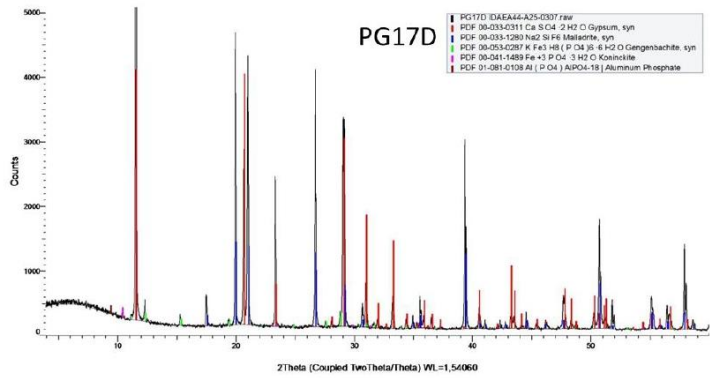


Figure S3. SEM microphotographs showing the morphology of different mineral phases in the precipitated layers of salts from brines in the evaporation pond: (a) prismatic gypsum crystals and Fe-phosphates; (b) laminated hexagonal gengenbachite and a Ba-sulphate particle; (c) laminated hexagonal gengenbachite surrounded by prismatic and bi-pyramidal crystals of gypsum; (d) acicular crystals of Na-phosphate; (e) Gengenbachite and gypsum crystals; (f) selenitic gypsum with vertical and radial growth; (g) and (h) porous area including single hexagonal crystals of gengenbachite; and (i) Pb-rich particle

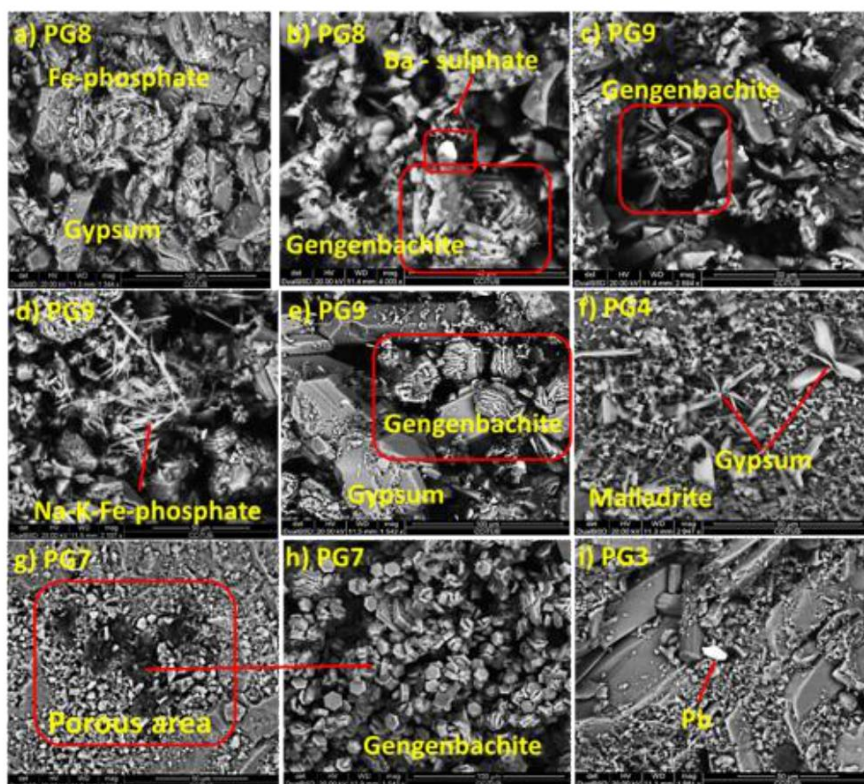


Figure S4. Cluster analysis for elements in the evaporation salts from the field (left) and from Tank 1 experiment (right)

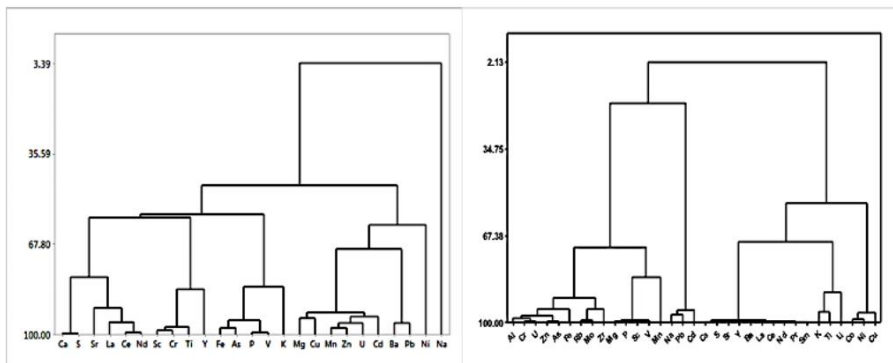


Figure S5. SEM microphotographs showing the morphology of different mineral phases in the precipitated layers of salts from tank experiments.

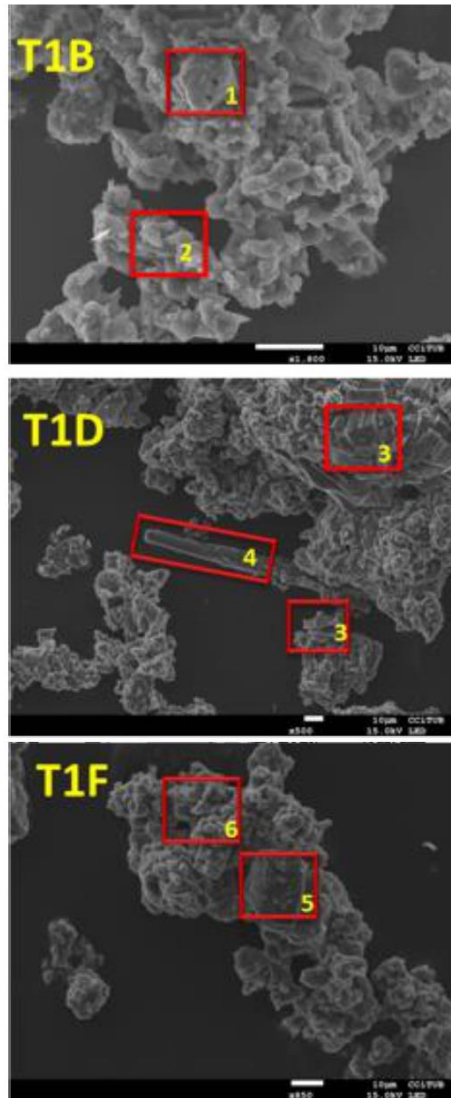


Figure S4:

Figure caption

- 1: O, S, Ca > K, Na, Sr, P
- 2: Na, Cl > C, Ca, O, P, S
- 3: P, O > Mg, K, C
- 4: S, Ca > Na, K, C, O
- 5: F, Si > Na, C, O
- 6: O, P > C, Na, Mg

Figure S6. Changes in the percent activity of aqueous P complexes over the total aqueous P activity with pH as predicted by PHREEQC for the brine solutions in Tank1 sampled at the beginning of the experiment and after 13, 14, 21 and 42 days.

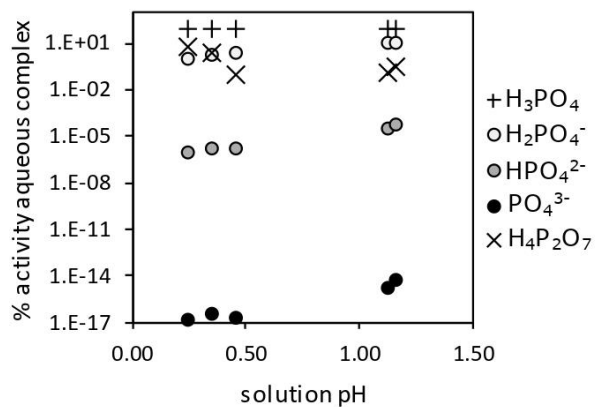


Figure S7. Tank experiments showing the interaction between rainwater and salt precipitates (Tank 2, images A and B) and between rainwater and phosphogypsum (Tank 3, images C and D) after wet season.

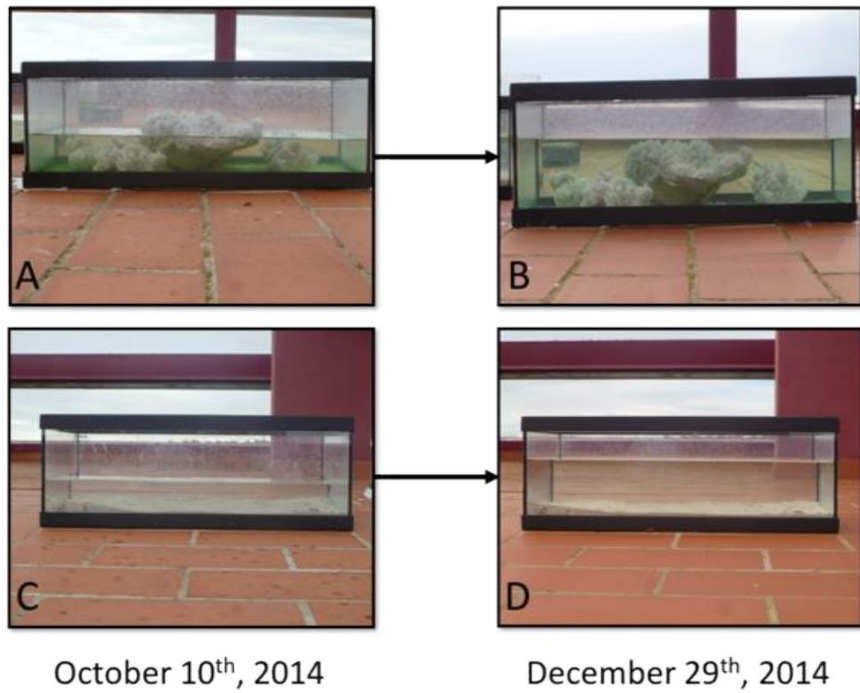


Table S1. Concentration of elements in the imported phosphate ore and the original phosphogypsum by-product

wt.%	Phosphorite	Original PG
Al	0.28	N.A.
Ca	36	N.A.
Fe	0.17	N.A.
K	0.06	N.A.
Mg	0.25	N.A.
Na	0.58	N.A.
P	13	N.A.
S	0.58	N.A.
µg g⁻¹		
Li	1.5	0.15
Be	1.8	0.26
B	666	15
Sc	7.3	0.61
Ti	132	N.A.
V	173	4.5
Cr	184	10.2
Mn	8.1	N.A.
Co	<0.01	0.09
Ni	32	1.27
Cu	25	10.6
Zn	259	11
Ga	1.5	3.3
Ge	<0.01	2.8
As	13	2.9
Se	1.8	9.4
Rb	2.5	0.49
Sr	1022	550
Y	197	140
Zr	26	6.6
Nb	1.2	0.46
Mo	3.1	1.09
Cd	14	1.44
Sn	<0.01	0.14
Sb	2.1	0.31
Cs	<0.01	0.02
Ba	84	69
La	84	66
Ce	40	30
Pr	14	10.3
Nd	62	46
Sm	13	9.1
Eu	2.5	2.3
Gd	16	12
Tb	2.6	1.74
Dy	18	12
Ho	4.2	2.8
Er	13	8.6
Tm	1.9	1.1
Yb	13	6.4
Lu	2.1	0.91
Hf	0.4	0.17
Ta	<0.01	0.05
W	<0.01	0.10
Tl	<0.01	0.02
Pb	2.4	3.2
Bi	<0.01	0.11
Th	4.5	1.45
U	122	5.0

Table S2. Mean values and standard deviations for the concentration of elements of brine samples collected from sites 3A, 3B and 3C (EP3, zone 3) between March 2014 to March 2015. Values in mg L⁻¹ unless specified.

	A		B		C	
	Average	SD	Average	SD	Average	SD
pH	1.2	0.37	1.4	0.31	1.24	0.36
Eh (mV)	470	32.7	467	24.1	429	61.4
NH₄⁺	2050	2030	1620	867	1140	146
F⁻	1040	371	1220	417	1190	1191
Cl⁻	26890	36000	14950	9120	11210	5868
Br⁻	662	1225	278	169	185	94
NO₃⁻	232	221	181	88	173	146
SO₄²⁻	8460	3990	7770	2440	5260	1810
PO₄³⁻	103880	97820	83940	41980	58040	27920
Al	345	244	303	143	293	40
Ca	2350	523	2170	388	1970	225
Fe	383	258	351	182	234	34
K	1127	955	912	450	750	101
Mg	3130	2010	2490	1530	1870	285
Mn	45	33	37	19	28.2	4.2
Na	13300	9440	9890	6090	7500	845
Ti	4.3	4.3	2590	2.7	4.1	0.7
Li	2.2	1.9	1.3	0.73	0.84	0.72
Be	0.95	0.77	0.63	0.27	0.52	0.11
B	12.5	12	7.3	3.6	6	1.5
Sc	1.9	1.2	1.5	0.79	1.3	0.76
V	1.2	9.3	78	30	65	10.9
Cr	113	89	77	29	3	11
Co	2.36	1.7	1.6	0.6	1.4	0.29
Ni	22	18	15	5.6	13	2.3
Cu	39	30	26	9.8	22	4.1
Zn	205	159	134	52	110	22
Ga	0.33	0.22	0.23	0.08	0.21	0.03
Ge	0.25	0.24	0.26	0.23	0.09	0.02
As	107	89	61	22	56	9.5
Se	0.56	0.46	0.33	0.18	0.30	0.1
Rb	1.3	1.7	0.62	0.22	0.5	0.08
Sr	80	48	55	16.5	49	8.7
Y	7.6	6.1	5.1	2.2	8.4	1.6
Zr	2	1.4	1.4	0.46	1.2	0.17
Nb	0.04	0.03	0.03	0.01	<0.01	<0.01
Mo	0.8	0.61	0.5	0.2	0.43	0.7
Cd	37	28	27	10.2	21	3.5
Sn	0.03	0.04	0.02	0.01	<0.01	<0.01
Sb	1.5	1.1	1.01	0.34	0.89	0.12
Cs	0.33	1	0.04	0.02	0.04	0.01
Ba	0.13	0.09	0.14	0.09	0.03	0.02
REE	9.8	7.2	8.4	6.2	11	1.8
Hf	0.03	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01
Ta	0.08	0.09	0.08	0.09	0.15	0.09
W	0.07	0.04	0.04	0.03	0.04	0.02
Tl	0.2	0.16	0.12	0.05	0.09	0.02
Pb	2.2	1.9	1.2	0.4	1.3	0.2
Bi	0.04	0.04	0.01	0.01	0.01	<0.01
Th	0.09	0.06	6	0.03	0.09	0.02
U	92	71	61	23	54	10.3

Table S3: Concentration of elements in the precipitate sequence salts formed during the rainfall-evaporation process

wt.%	PG 1	PG 2	PG 3	PG 4	PG 5	PG 6	PG 7	PG 8	PG 9	PG 10
Al	0.2	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	0.1	0.2
Ca	11	7.3	6.9	5.6	4.4	11	16	18	11	8.6
Fe	0.3	0.1	0.1	0.1	0.4	1.4	2.7	2.8	5.2	4.5
K	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	0.3	0.5	1.0	0.3
Mg	0.2	0.1	0.0	<0.1	<0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	<0.1
Na	11	16	17	19	17	10	3.4	1.6	3.3	8.5
P	1.8	0.9	0.5	0.4	0.6	2.1	3.7	3.9	6.8	6.0
S	8.9	6.2	5.7	4.6	3.5	9.0	13	14	8.8	6.8
µg g⁻¹										
Ti	174	44	34	28	53	89	189	122	145	505
Li	0.8	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Be	0.50	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.70	0.50	0.80	1.40
B	12	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Sc	3.9	<0.01	0.80	1.30	4.9	9.5	21	14	21	64
V	73	39	16	14	26	94	146	167	308	213
Cr	111	43	33	28	57	198	376	300	416	672
Mn	16	8.0	3.2	1.70	0.90	9.5	10.1	10.4	15	3.5
Co	0.70	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Ni	6.5	3.4	1.30	0.70	0.60	1.20	1.20	2.2	2.7	2.4
Cu	34	16	10.6	6.8	8.1	11	25	14	15	19
Zn	75	39	22	7.6	5.7	23	26	24	49	44
Ga	0.80	<0.01	<0.01	<0.01	0.80	1.60	3.2	2.6	4.5	7.7
As	65	30	21	15	29	153	242	301	649	294
Se	3.8	0.50	<0.01	<0.01	<0.01	1.00	1.40	0.70	1.10	4.6
Rb	1.80	0.60	0.60	0.70	1.70	5.1	9.8	8.9	14	19
Sr	390	260	190	150	110	710	1310	1150	560	340
Hg	4.0	0.50	0.10	0.05	0.05	0.10	0.07	0.10	0.20	0.40
Y	31	16	8.8	6.9	5.0	15	19	20	15	66
Zr	12	3.7	5.7	4.0	4.2	25	55	19	4.9	2.6
Nb	0.70	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.70	<0.01	<0.01	1.60
Mo	2.2	0.70	<0.01	0.70	0.80	3.2	6.1	5.3	8.2	8.8
Cd	7.6	4.5	1.50	1.00	0.50	1.60	1.80	2.3	2.5	1.40
Sn	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0	<0.01	<0.01	1
Sb	2.3	0.80	<0.01	<0.01	0.50	2.5	4.5	3.6	5.1	4.8
Cs	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.80
Ba	631	107	20	<0.01	33	49	48	19	26	482
La	19	8.5	4.1	2.8	2.1	14	24	23	14	20
Ce	16	7.0	3.4	2.1	1.70	16	30	28	16	17
Pr	3.2	1.80	1.00	0.70	0.50	3.1	5.5	5.3	3.2	3.7
Nd	13	7.1	4.2	3.1	2.3	13	22	21	13	15
Sm	2.9	1.70	1.00	0.80	0.60	2.7	4.5	4.4	2.7	3.5
Eu	0.60	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.50	0.80	0.80	<0.01	0.70
Gd	3.3	1.90	1.20	0.90	0.70	3.0	4.9	4.7	2.9	4.3
Tb	0.50	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.40	0.70	0.70	<0.01	0.70
Dy	3.6	2.2	1.50	1.30	1.00	2.9	4.3	4.6	2.9	4.9
Ho	0.80	0.50	<0.01	<0.01	<0.01	0.60	0.90	0.90	0.60	1.10
Er	2.4	1.50	1.00	0.90	0.70	1.80	2.5	2.8	2.0	3.8
Tm	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.7
Yb	2.2	1.20	1.00	0.90	1.00	2.1	3.3	3.4	4.5	7.7
Lu	0.001>	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.40	0.80	0.70	1.10	1.8
W	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Tl	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.40	0.80	0.80	1.50	1.80
Pb	12	3.4	1.90	1.40	2.1	7.2	16	10.3	7.6	18
Bi	1.40	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.60
Th	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	1.90
U	31	16	6.4	3.9	3.5	17	28	28	24	40

Table S4: Concentration of elements in the salt deposits

wt.%	PG11a	PG11b	PG12a	PG12b	PG13	PG14	PG15	FY16A	FY16B	FY16C	FY16D	PG17a	PG17b	PG17c	PG17d	PG18
SAI	<0.01	0.2	<0.01	<0.01	0.1	<0.01	<0.01	0.1	0.01	0.01	0.04	<0.01	<0.01	0.1	<0.01	0.1
Ca	21	15	4.1	8.3	12	6.0	8.2	16.3	3.8	4.9	4.3	19	9.8	10.3	5.5	8.4
Fe	0.1	3.7	0.04	0.1	1.1	0.1	0.2	3.1	0.1	0.1	0.05	0.2	2.7	1.8	0.3	1.2
K	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.3	0.1	0.05	0.05	0.05	<0.01	0.3	<0.01	<0.01	<0.01
Mg	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	0.04	<0.01	<0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.2	0.1	0.03	0.03
Na	2.0	2.7	20	14	9.2	17	11	4.1	21	20	20	3.5	7.9	8.2	17	12
P	0.4	5.1	0.2	0.3	2.1	0.4	4.2	4.1	0.2	0.2	0.1	0.7	6.8	4.0	1.0	2.1
S	17	12	3.0	6.8	9.7	4.9	7.6	12.1	2.9	3.9	3.2	15	9.3	8.8	4.7	7.0
$\mu\text{g g}^{-1}$																
Li	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	2.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.5	0.6	<0.1	<0.1
Be	<0.1	2.1	<0.1	<0.1	0.7	<0.1	1.2	1.4	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.4	<0.1	0.7
Sc	<0.1	65	<0.1	<0.1	18	<0.1	<0.1	52.6	1.2	<0.1	<0.1	1.7	45	32	4.0	19
Ti	38	566	21	47	175	32	131	553.2	34	28	29	39	643	308	75	212
V	9.5	197	6.6	11	74	13	129	150.9	13	10.8	9.7	23	226	134	32	81
Cr	29	746	19	34	233	24	135	581.7	31	31	25	54	655	445	80	255
Mn	3.9	5.9	1.0	0.7	5.9	2.6	42	3.6	0.9	1.4	2.3	3.3	26	13	4.0	4.2
Ni	1.8	1.6	0.4	0.4	42	1.3	12	3.5	<0.1	<0.1	1.9	2.1	13	4.6	1.6	1.6
Cu	3.8	14	17	10	11	5.2	108	11.4	7.7	5.4	25.8	4.9	58	21	7.5	12
Zn	27	18	14	9.2	31	17	195	24.5	8.5	14	29	22	144	67	18	26
Ga	<0.1	8.7	<0.1	<0.1	2.7	<0.1	1.5	6.8	<0.1	<0.1	<0.1	0.6	6.7	4.6	0.9	3.1
As	12	345	6.3	11	106	14	108	273.9	14	9.8	6.7	26	311	209	45	114
Se	0.5	4	<0.1	<0.1	0.7	<0.1	1.3	2.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	17	2.4	1.2	1.0
Rb	0.8	14	<0.1	0.7	4.8	0.5	3.1	11.3	<0.1	<0.1	<0.1	1.1	11	7.5	1.5	5.0
Sr	497	353	144	263	289	152	1031	360.7	110.4	127.3	142.8	480	743	296	166	219
Hg	0.02	0.84	0.04	0.02	0.48	0.05	N.A.	0.51	0.05	0.04	0.01	0.05	N.A.	1.5	2.2	0.41
Y	20	27	6.4	10	19	8.6	13	24.7	4.2	6.3	6.9	19	26	18	7.5	11
Zr	7.2	8.7	1.8	3.6	35	2.3	6.9	15.1	2.6	2.2	1.5	11	10	6.6	6.8	26
Nb	<0.1	1.7	<0.1	<0.1	0.5	<0.1	0.4	3.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	2.5	0.9	<0.1	0.5
Mo	<0.1	7.6	<0.1	<0.1	2.4	<0.1	1.6	6.6	0.9	0.8	<0.1	<0.1	8.4	4.2	0.8	2.6
Cd	0.8	2.2	0.6	N.A.	4.5	2.0	27	2.4	<0.1	<0.1	<0.1	2.6	32	11	3.8	3.1
Sn	<0.1	1.3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	2.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	3.3	0.6	<0.1	<0.1
Sb	<0.1	5.3	<0.1	<0.1	2.1	<0.1	6.8	4.6	<0.1	<0.1	<0.1	0.7	5.7	3.1	1.0	2.6
Ba	7	127	6	16	53	13	20	113.8	22	16	7.0	12	1860	136	104	66
La	9	14	3	4	9	4	14	13.4	2.2	3.3	4.1	8.0	20	11	3.8	6.2
Ce	6.4	12	2.5	4.1	6.6	3.0	10	10.4	1.6	2.4	3.3	5.8	8.4	8.9	2.9	5.0
Pr	1.9	2.8	0.7	1.2	1.9	1.0	2.4	2.7	<0.1	<0.1	<0.1	1.8	2.3	2.1	0.8	1.3
Nd	8.2	12	2.9	4.8	8.0	4.1	10	11.6	2.0	3.0	3.4	7.5	9.0	8.4	3.5	5.4
Sm	2.3	2.9	0.8	1.3	2.0	1.0	2.4	2.5	<0.1	<0.1	<0.1	2.2	2.1	2.0	0.9	1.3
Eu	0.5	0.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.6	<0.1	<0.1	<0.1
Gd	2.9	3.2	1.0	1.4	2.4	1.1	2.8	3.1	<0.1	<0.1	0.9	2.7	2.6	2.3	1.1	1.5
Tb	0.5	0.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Dy	4.1	3.7	1.4	2.0	3.0	1.4	3.7	3.4	<0.1	1.0	1.4	3.8	3.1	2.7	1.3	1.8
Ho	0.9	0.8	<0.1	<0.1	0.7	<0.1	0.7	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.8	0.7	0.6	<0.1	<0.1
Er	2.7	2.8	0.9	1.3	2.1	0.9	1.9	2.5	<0.1	<0.1	0.8	2.6	2.5	2.0	0.9	1.3
Tm	<0.1	0.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.5	<0.1	<0.1	<0.1
Yb	2.3	6.6	0.7	1.1	3.0	0.8	0.8	5.2	<0.1	<0.1	<0.1	2.4	6.0	3.9	1.1	2.5
Lu	<0.1	1.7	<0.1	<0.1	0.7	<0.1	<0.1	1.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.5	0.9	<0.1	0.6
Tl	<0.1	1.7	<0.1	<0.1	0.5	<0.1	<0.1	1.3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	3.6	1.1	<0.1	0.5
Pb	2.4	9.7	2.4	2.1	3.9	1.8	29	7.6	1.7	1.8	2.1	8.4	100	8.1	5.7	4.1
Bi	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Th	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
U	2.8	22	1.8	1.1	18	5.8	93	18.2	1.3	1.4	1.8	8.2	83	41	11	16

Table S5: Concentration of major and trace elements in the precipitated of salts samples precipitated during evaporation of brines in tanks (T1A-T1F).

wt. %	T1F	T1E	T1D	T1C	T1B	T1A
Al	0.08	0.13	0.15	0.12	0.10	0.08
Ca	2.8	0.7	0.6	1.0	14	12
Fe	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1
K	0.05	0.3	0.3	0.3	0.5	0.4
Mg	2.1	3.0	3.6	3.1	0.9	1.0
Na	18	14	9.5	12	7.9	8.7
P	13	19	23	20	8.2	8.1
S	2.4	0.7	0.6	1.0	12.0	10.3
$\mu\text{g q}^{-1}$						
Li	2.3	3.3	3.8	3.5	4.3	3.3
Be	1.1	2.0	2.4	2.0	1.2	1.1
Sc	3.9	6.9	8.2	6.1	<0.1	<0.1
Ti	19	25	27	26	44	36
V	468	840	940	745	259	268
Cr	177	289	327	276	182	158
Mn	169	253	246	220	127	226
Co	3.6	6.2	7.0	5.9	4.8	10
Ni	46	76	84	73	69	106
Cu	55	96	101	90	99	143
Zn	275	481	552	485	352	340
Ga	<0.1	<0.1	0.8	<0.1	<0.1	<0.1
As	167	284	319	280	198	180
Se	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.4	1.3
Rb	0.9	1.6	1.9	1.5	1.4	1.1
Sr	810	176	156	570	3,850	3,020
Hg	0.05	0.04	0.01	0.02	0.04	0.04
Y	49.2	29.9	31.6	41.1	148.8	113.3
Zr	2.5	3.6	4.9	3.7	2.9	1.8
Nb	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Mo	1.6	2.4	2.8	2.4	2.1	1.9
Cd	501.9	306.5	72.3	307.7	109.9	200.4
Sb	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Ba	3.7	1.8	2.2	3.1	16.2	12.6
La	26.0	6.5	5.0	21.7	111.8	80.0
Ce	17.4	4.1	3.2	14.0	74.5	54.6
Pr	3.9	0.8	<0.001	3.0	16.4	12.2
Nd	16.2	3.9	3.1	12.5	64.4	48.0
Sm	4.7	1.2	1.0	3.4	16.3	11.7
Eu	1.0	<0.001	<0.001	<0.001	3.5	2.5
Gd	7.7	2.3	2.2	5.4	23.4	16.6
Tb	1.3	<0.001	<0.001	0.9	4.0	2.8
Dy	9.9	3.8	4.0	7.1	29.2	20.9
Ho	2.1	0.9	0.9	1.5	6.4	4.7
Er	5.5	3.4	3.4	4.6	16.7	12.7
Tm	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	1.3	1.0
Yb	2.4	3.3	3.5	3.2	4.9	3.7
Lu	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Tl	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Pb	28.6	26.8	7.6	17.0	8.8	9.7
Bi	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Th	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
U	157.9	263.4	308.0	260.7	173.5	128.3

APPENDIX A- SUPPLEMENTARY DATA

Article title:

**Long term geochemical variation of brines derived
from a major phosphogypsum pond of SW Europe**

R. Torres-Sánchez^{1,2}, D. Sánchez-Rodas^{1,3}, A.M. Sánchez de la Campa^{1,4}, J.D. de la Rosa^{1,2}

¹CIQSO, Robert H. Grubbs Building, University of Huelva, Campus El Carmen, E21071 Huelva, Spain

²Department of Earth Sciences, University of Huelva, Campus de El Carmen s/n, 21071 Huelva, Spain

³Department of Chemistry, Faculty of Experimental Sciences, University of Huelva, Campus El Carmen s/n, 21071 Huelva, Spain

⁴Department of Mining, Mechanic, Energetic and Construction Engineering, ETSI, University of Huelva, Campus de El Carmen s/n, 21071 Huelva, Spain

Keywords: phosphogypsum, brines, wastewater, water process, acid salts

*Presenting author email: raquel.torres@dqcm.uhu.es

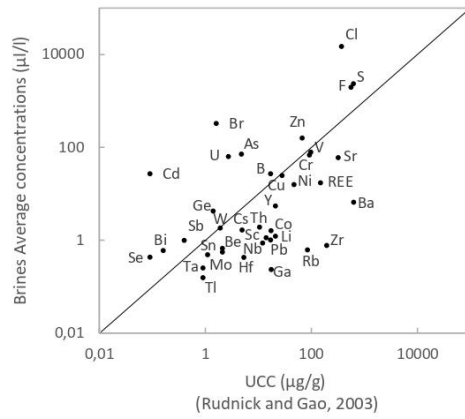


Fig. A1. Average brines composition (Sampling point B) normalized to UCC (Rudnick and Gao, 2003).

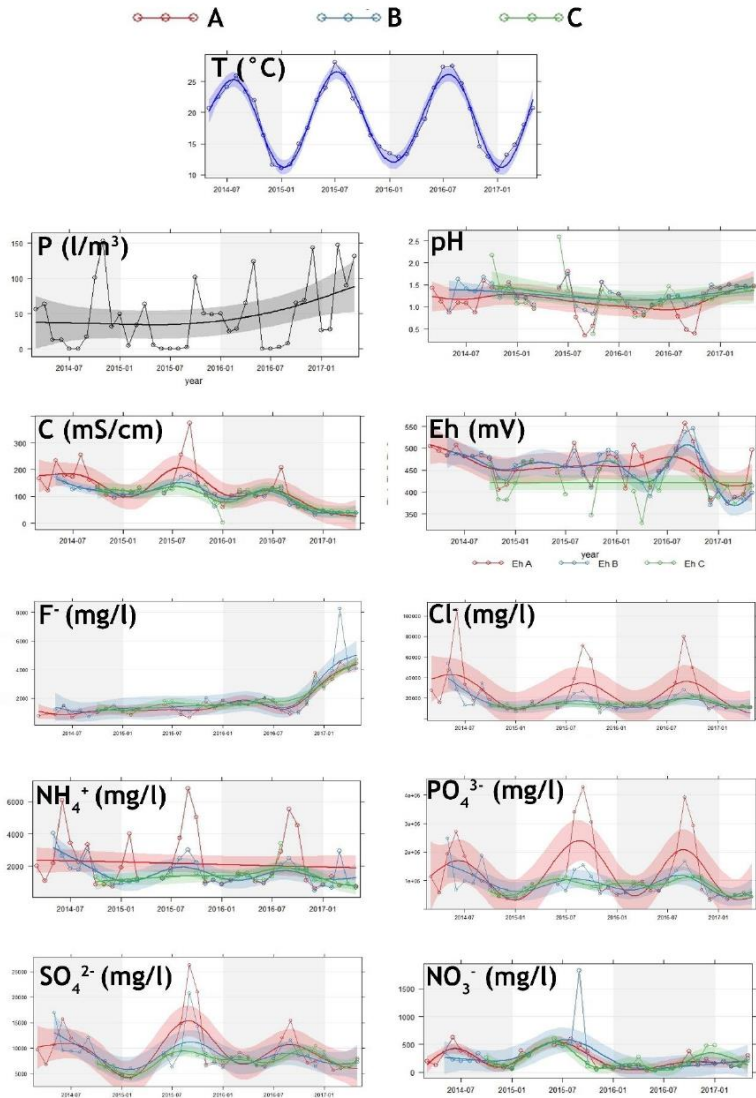


Fig. A2. Smoothtrend of T, P, Ph, C, Eh, F⁻, Cl⁻, NH₄⁺, PO₄³⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ in sampling points A, B, and C, for the studied period.

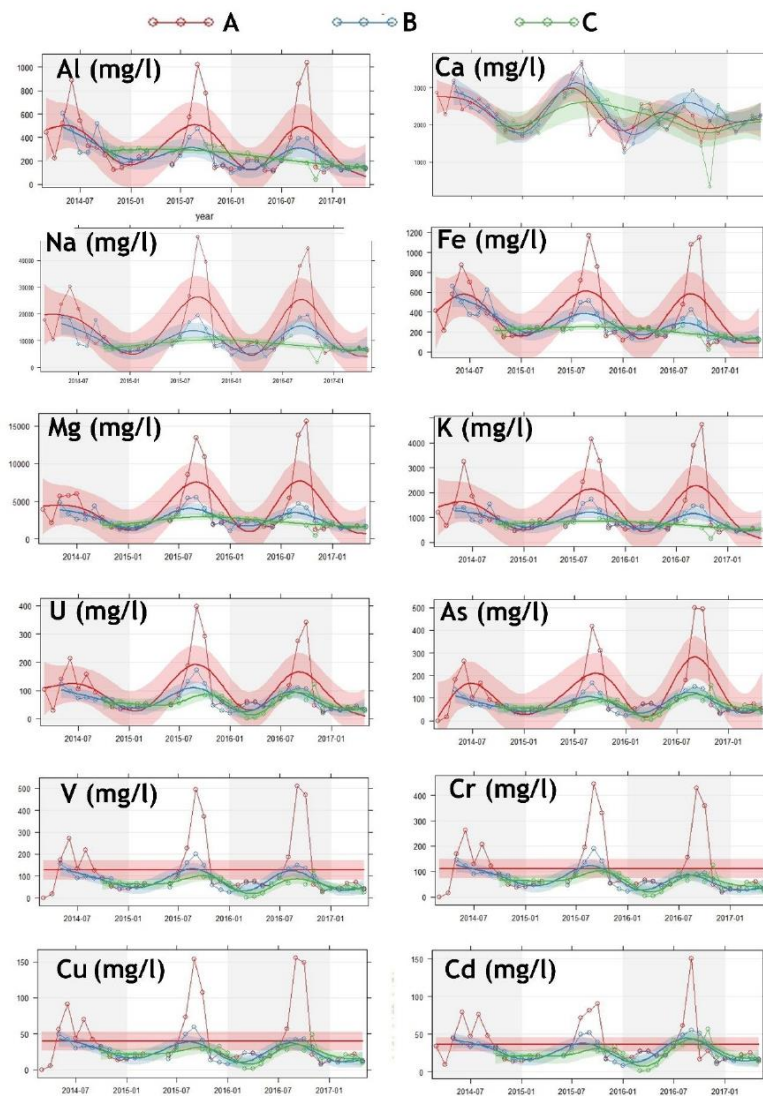
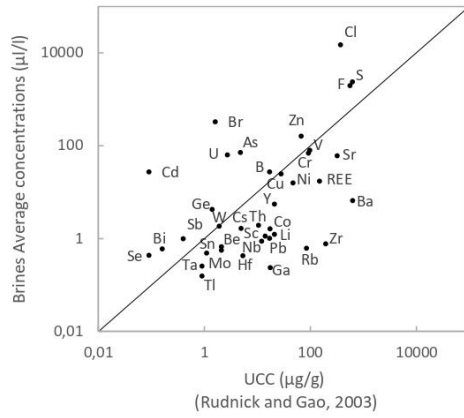


Fig. A3. Smoothtrends of Al, Ca, Na, Fe, Mg, K, U, As, V, Cr, Cu and Cd in sampling points A, B and C, for the studied period.

a)



b)

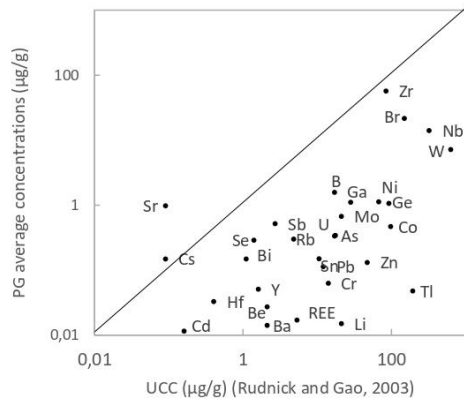


Fig A4. Average PG composition (a) and average layered salts composition (b) normalized to UCC (Rudnick and Gao, 2003).

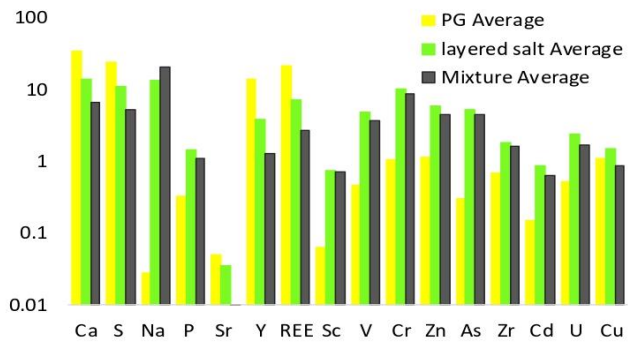


Fig A5. PG, layered salts and mixture samples average composition in mg/g for Ca, S, Na, P and Sr, and in $\mu\text{g/g}$ for REE, Sc, V, Cr, Zn, As, Zr, Cd, U and Cu.

SUPPLEMENTARY DATA

Article title:

Concentrations of gaseous HF in an industrialized city (Huelva, SW Spain) and fugitive gaseous HF emissions derived from a PG pond.

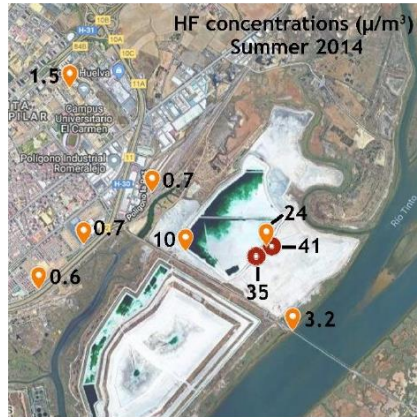
Torres-Sánchez^{1,2} R., Sánchez-Rodas^{1,3} D., Sánchez de la Campa^{1,4} A.M., de la Rosa^{1,2} J.D.

¹CIQSO, Robert H. Grubbs Building, University of Huelva, Campus El Carmen, E21071 Huelva, Spain.

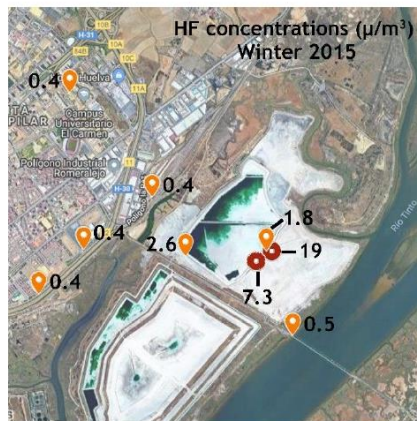
²Department of Earth Sciences, University of Huelva, Campus de El Carmen s/n, 21071 Huelva, Spain

³Department of Chemistry, Faculty of Experimental Sciences, University of Huelva, Campus El Carmen s/n, 21071 Huelva, Spain

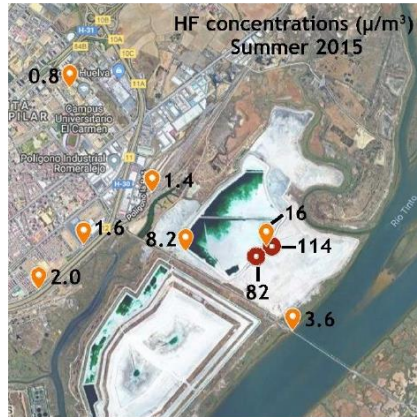
⁴Department of Mining, Mechanic, Energetic and Construction Engineering, ETSI, University of Huelva, Campus de El Carmen s/n, 21071 Huelva, Spain



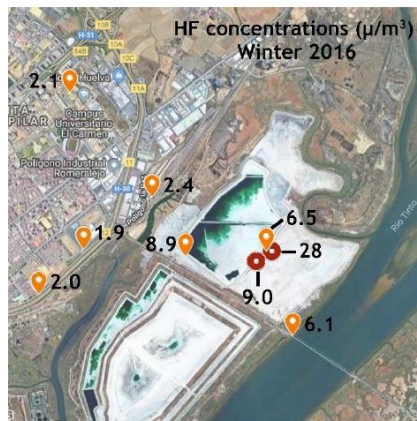
SD Fig 1. Air HF concentrations measured by passive cartridge and accumulated concentration measured in methacrylate box for emission field experiments (●) for Summer 2014.



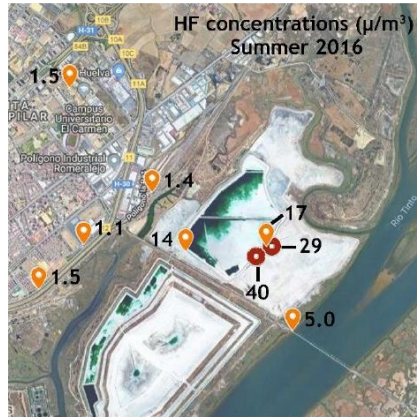
SD Fig 2. Air HF concentrations measured by passive cartridge and accumulated concentration measured in methacrylate box for emission field experiments (●) for Winter 2015.



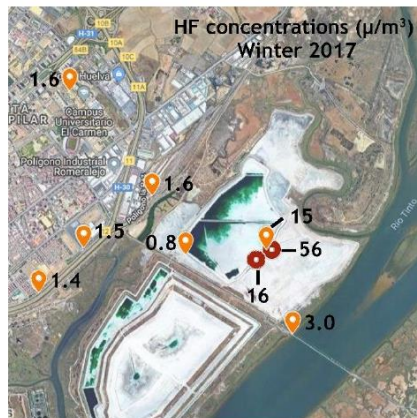
SD Fig 3. Air HF concentrations measured by passive cartridge and accumulated concentration measured in methacrylate box for emission field experiments (●) for Summer 2015.



SD Fig 4. Air HF concentrations measured by passive cartridge and accumulated concentration measured in methacrylate box for emission field experiments (●) for Winter 2016.

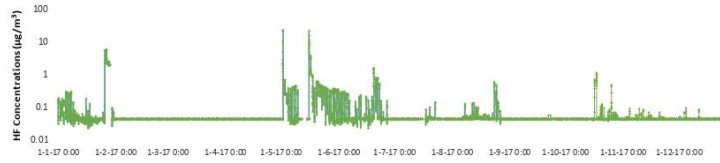


SD Fig 5. Air HF concentrations measured by passive cartridge and accumulated concentration measured in methacrylate box for emission field experiments (●) for Summer 2016.

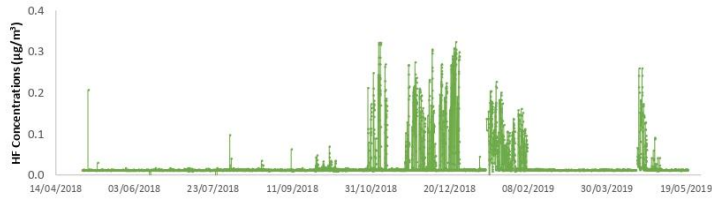


SD Fig 6. Air HF concentrations measured by passive cartridge and accumulated concentration measured in methacrylate box for emission field experiments (●) for Winter 2017.

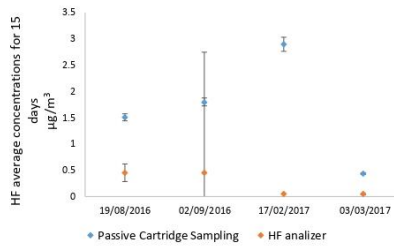
a)



b)



SD Fig.7. HF concentrations measured in the city of Huelva from 1/01/2017 to 31/12/2017 (a) and from 01/05/2019 to 30/04/2019 (b)



SD. Fig.8 Intercomparison of passive sampling with HF analyzer. Both, passive sampling and HF analyzer were located in the same sampling point. For the sampling of 17/02/2017 a shutdown of electricity affected the HF analyzer with almost 8% of the data missing.

SUPPLEMENTARY DATA

Article title:

Geochemistry and source contribution of fugitive phosphogypsum particles in Huelva, (SW Spain)

R. Torres-Sánchez^{1,2}, D. Sánchez-Rodas^{1,3}, A.M. Sánchez de la Campa^{1,4}, K. Kandler⁵, K. Schneiders⁵, J.D. de la Rosa^{1,2}

¹CIQSO, Robert H. Grubbs Building, University of Huelva, Campus El Carmen, E21071 Huelva, Spain

²Department of Earth Sciences, University of Huelva, Campus de El Carmen s/n, 21071 Huelva, Spain

³Department of Chemistry, Faculty of Experimental Sciences, University of Huelva, Campus El Carmen s/n, 21071 Huelva, Spain

⁴Department of Mining, Mechanic, Energetic and Construction Engineering, ETSI, University of Huelva, Campus de El Carmen s/n, 21071 Huelva, Spain

⁵Institute for Applied Geosciences, Technische Universität Darmstadt, D-64287 Darmstadt

Keywords: depositional particles, phosphogypsum, atmospheric deposition

*Presenting author email: raquel.torres@dqcm.uhu.es

Table 1. Average pH and standard deviation (sd) of dry deposition (DD) and wet deposition (WD) in PG pond, 0.5 km, 1.5 km, and 54 km.

	PG pond		0.5 km		1.5 km		54 km	
	Average	sd	Average	sd	Average	sd	Average	sd
DD	5.9	0.5	6.7	0.6	6.8	0.7	7.1	0.7
WD	4.9	0.7	6.0	0.5	6.4	0.9	6.5	0.6

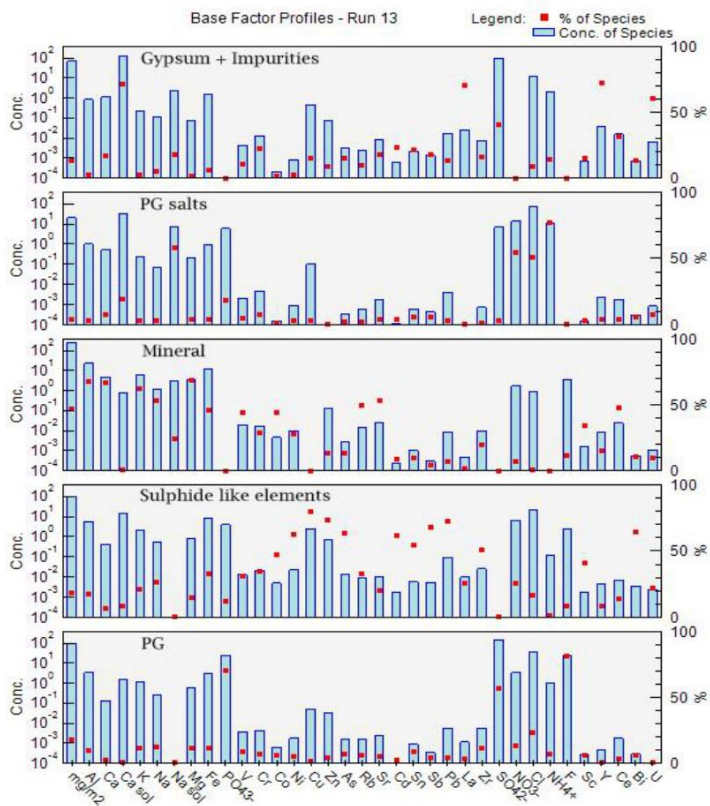


Fig 1. Source profile of contributions of primary factors in PG pond.

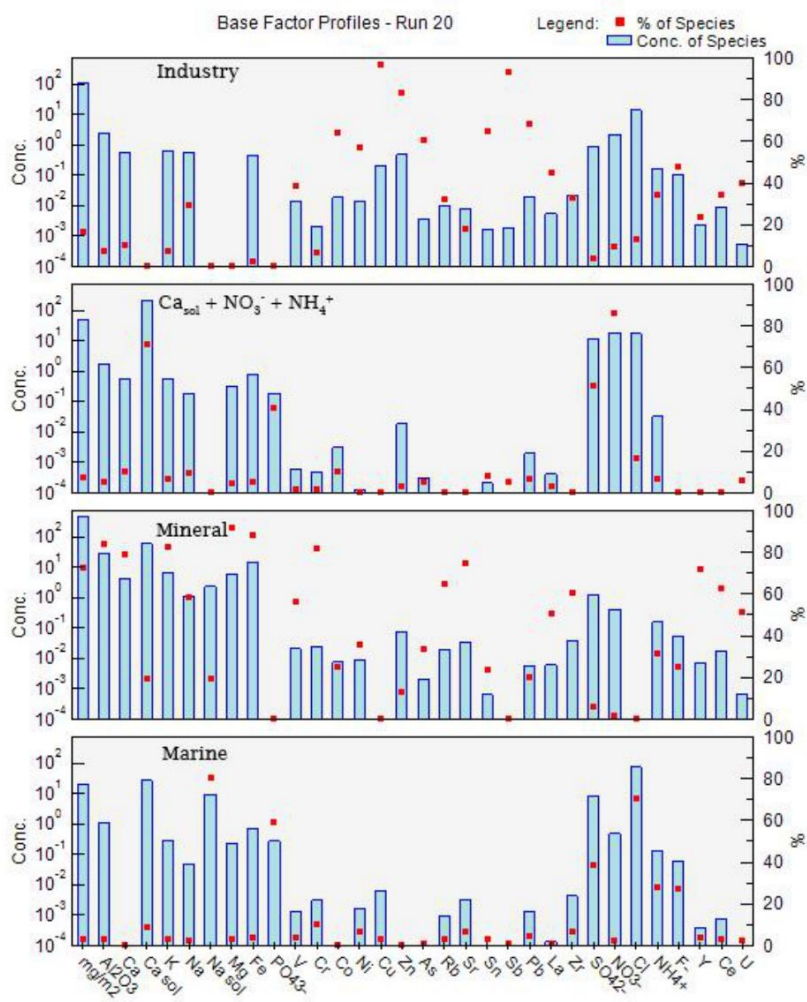


Fig 4. Source profile of contributions of primary factors in 54 km.