

# I INFORME CIENTÍFICO TÉCNICO DEL COMITÉ DE EXPERTOS

---

**uhu.es**  
Universidad de Huelva

## ÍNDICE

<b>1. ESTUDIO DE LA GEOLOGIA EN EL ENTORNO PERIMETRAL DE LAS BALSAS Y APILAMIENTOS DE FOSFOYESOS .....</b>	<b>3</b>
<b><u>1.1 Estructura Geológica de la Zona.....</u></b>	<b>3</b>
<b><u>1.2. Estructura geológica sub-superficial.....</u></b>	<b>7</b>
<b>1.2.1. Metodología.....</b>	<b>8</b>
<b>1.2.1.1. Fundamento teórico.....</b>	<b>8</b>
<b>1.2.1.2. Equipos empleados.....</b>	<b>9</b>
<b>1.2.1.3. Campañas de campo.....</b>	<b>10</b>
<b>1.2.1.4. Procesado de datos.....</b>	<b>12</b>
<b>1.2.3. Resultados.....</b>	<b>12</b>
<b>1.2.3.1. Características estratigráficas de los registros sísmicos.....</b>	<b>12</b>
<b>1.2.3.2. Análisis de los registros sísmicos.....</b>	<b>15</b>
<b>1.2.3.3. Estructuras de deformación.....</b>	<b>20</b>
<b>1.2.3.4. Resultados de la batimetría del sector bajo del Estuario del Río Tinto.....</b>	<b>26</b>
<b><u>1.2. Conclusiones.....</u></b>	<b>27</b>
<b>2. ANALISIS PRELIMINAR SOBRE LA PROTECCIÓN DE LAS BALSAS DE FOSFOYESOS FRENTE A FENÓMENOS DE TSUNAMI.....</b>	<b>29</b>
<b>. RESULTADOS PRELIMINARES DEL ESTUDIO GEOQUÍMICO Y MINERALÓGICO DE LAS BALSAS DE FOSFOYESOS DE HUELVA.....</b>	<b>32</b>

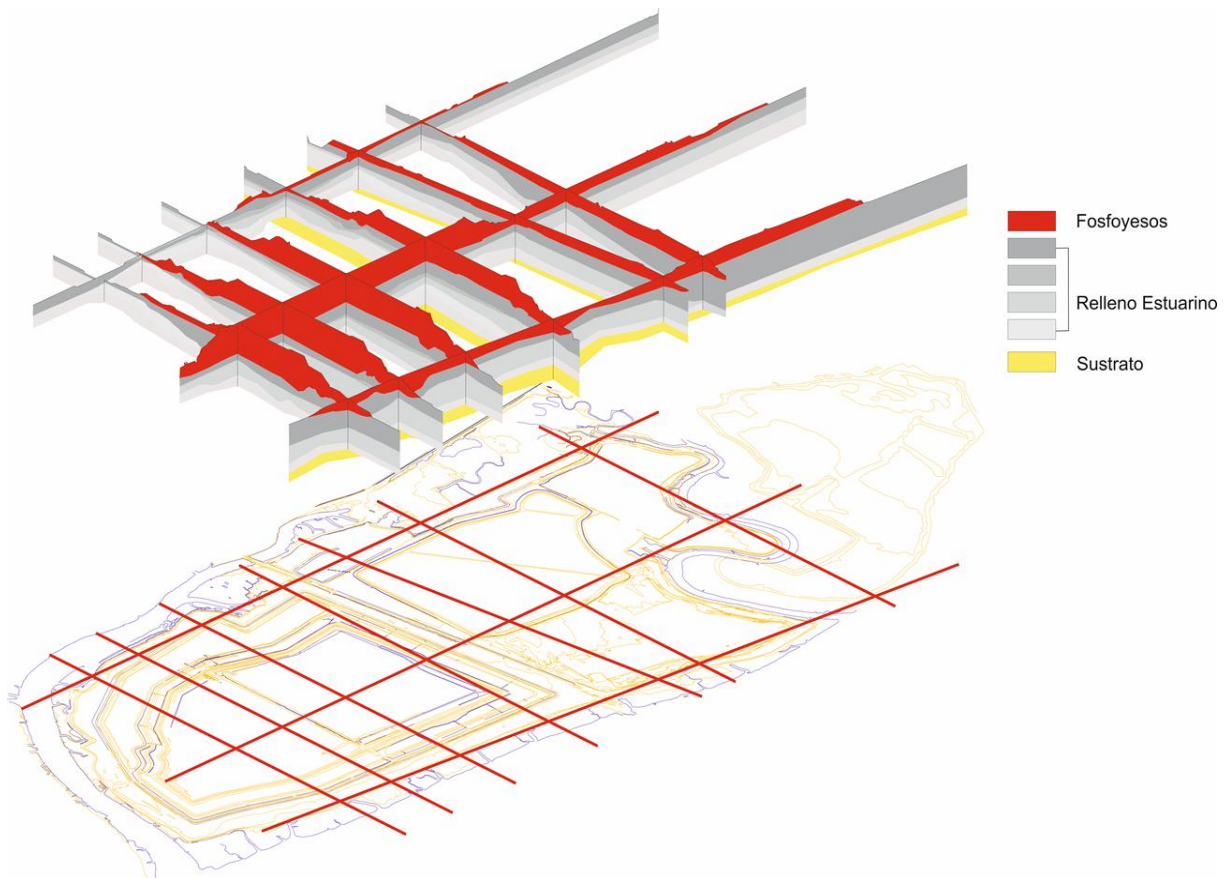
<b><u>3.1. Introducción</u></b> .....	<b>32</b>
<b><u>3.2. Caracterización y clasificación de los fosfoyesos de Huelva según las normativas europea y norteamericana de residuos</u></b> .....	<b>32</b>
3.2.1. Materiales y métodos utilizados en este estudio.....	34
3.2.2. Resultados obtenidos y discusión.....	35
3.2.3. Conclusiones preliminares obtenidas hasta el momento.....	38
<b><u>3.3. Presencia en los fosfoyesos de metales de interés y posibilidades de valorización</u></b> .....	<b>38</b>
3.3.1. Materiales y métodos utilizados en este estudio.....	39
3.3.2. Resultados obtenidos y discusión.....	40
3.3.3. Conclusiones preliminares obtenidas hasta el momento.....	44
<b>4. REFERENCIAS</b> .....	<b>45</b>

## 1. ESTUDIO DE LA GEOLOGIA EN EL ENTORNO PERIMETRAL DE LAS BALSAS Y APILAMIENTOS DE FOSFOYESOS

### 1.1 Estructura Geológica de la Zona.

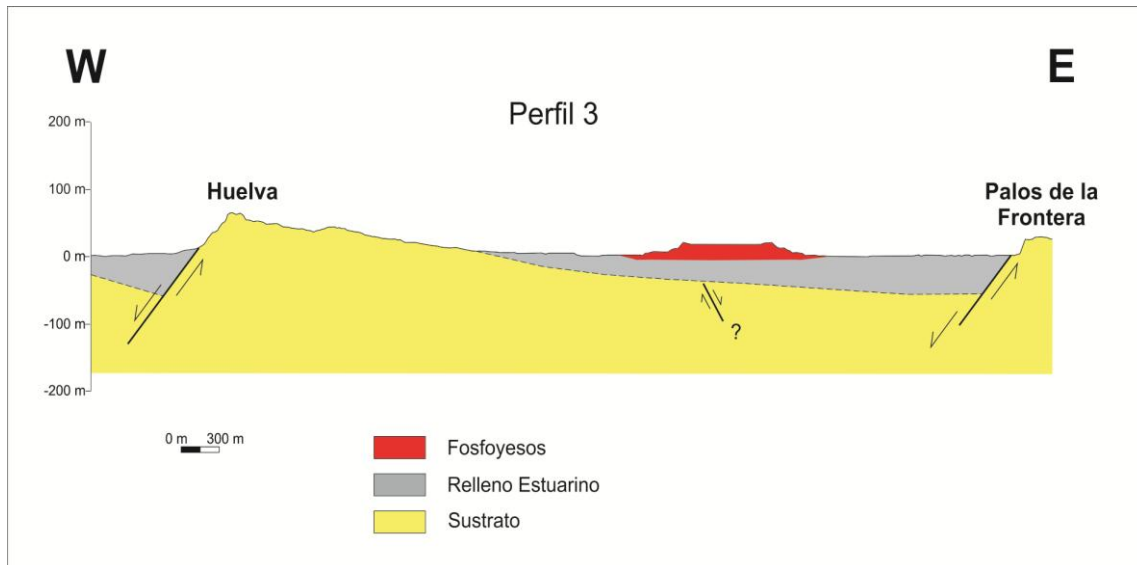
Las balsas y apilamientos de fosfoyesos se localizan en las denominadas marismas del Rincón, que forman parte de los sistemas sedimentarios intermareales de la margen derecha del Estuario del Río Tinto; en el sector bajo del Sistema Estuarino.

Este sector está constituido por un conjunto de unidades sedimentarias Cuaternarias de origen estuarino y depositadas en los últimos 9000 años (B.P) durante el final de la denominada Transgresión Flandriense. Los materiales que forman el relleno sedimentario estuarino están compuestos por un conjunto alternante de capas de arcillas fangosas, fangos arenosos y cuerpos arenosos en forma canalizada. Estas unidades se disponen sobre un sustrato de edad Neógena y de composición margosa. En la figura 1 se muestra un esquema simplificado de la estructura del soporte sedimentario de las balsas y apilamientos de fosfoyesos.



**Figura 1.** Esquema simplificado de la estructura sedimentaria que constituye el soporte de las balsas y apilamientos.

El espesor de las unidades sedimentarias estuarinas aumentan en sentido sureste, variando entre 2 y 3 metros de espesor en el margen situado en las cercanías de la ciudad de Huelva y entre 30 y 50 metros en el margen sureste cerca de la población de Palos de la Frontera (Fig. 2).



**Figura 2.** Corte geológico simplificado de las Unidades sedimentarias neógenas y cuaternarias en la transversal Huelva-Palos de la Frontera.

Tal como se recoge en el *Proyecto Constructivo presentado por Fertiberia; Anejo 1: Descripción geológica y geotécnica del emplazamiento. Parte 1*. En el punto 4.4 Tectónica y sismicidad. Y a partir de datos obtenidos en “*bibliografía específica, fundamentada en geofísica de reflexión y en sondeos mecánicos profundos*” en esta estructura geológica “*que existen fracturas Neógenas producto de reactivaciones de falla Hercínicas*”.

El funcionamiento de “*Estas fracturas durante el Cuaternario y con posterioridad a la deposición de las arenas Pliocuaternarias dieron lugar a levantamientos de bloque como el de la ciudad de Huelva*”.

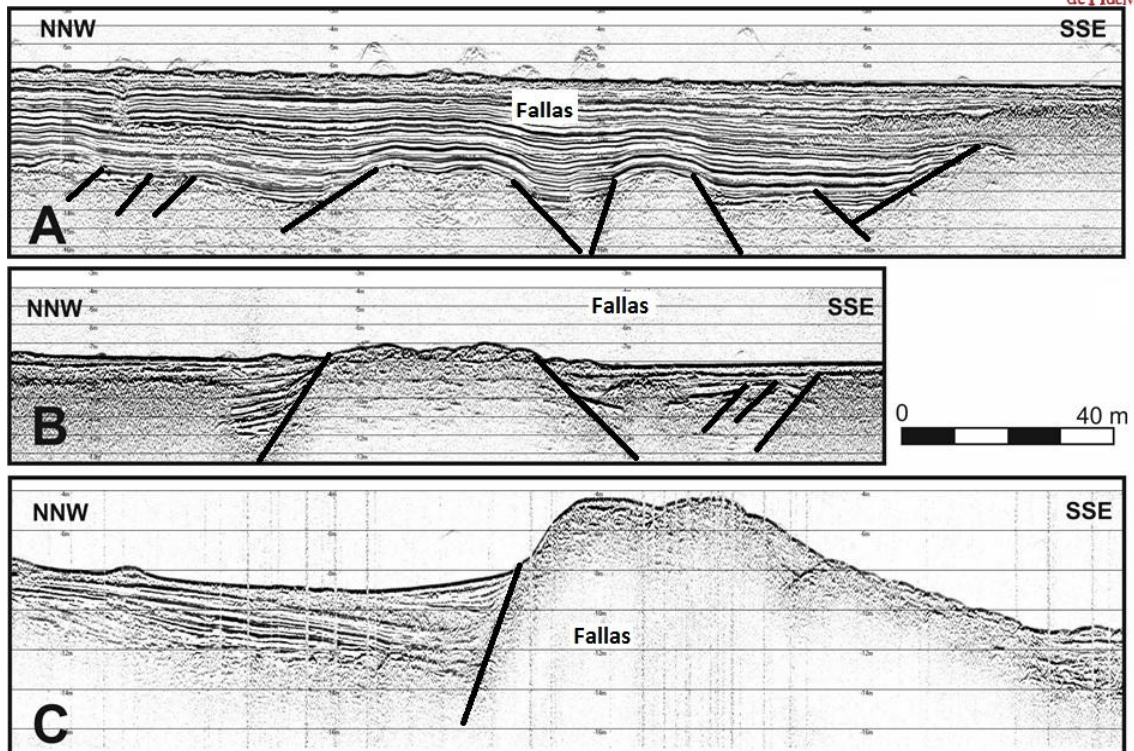
“*Posteriormente al Pliocuaternario y hasta nuestros días hay una continua subsidencia de la costa, que se manifiesta en la formación de la Ría de Huelva, e incluso en la transgresión marina histórica detectada en las playas de Mazagón, donde se han observado avances marinos de hasta 50 m en los últimos 30 años*”.

*“Todos estos datos nos confirman la idea de una tectónica reciente debida al amoldamiento que sufren los sedimentos Neógenos y Cuaternarios, con respecto a reajustes de fallas que afectan al zócalo.*

Esta actividad tectónica descrita da lugar a un modelo de bloques basculados, una parte occidental de estos se levanta (Ciudad de Huelva y población de Palos de la Frontera) y la otra oeste se hunde (márgenes derechos del estuario del Río Odiel y Río Tinto) (Fig. 2).

Parece claro que esta zona está sometida a una neotectónica activa, producto de un proceso extensional originado por el reajuste de fallas Hercínicas que afectan a todo el apilamiento sedimentario neógeno y cuaternario. Por lo tanto, no se puede descartar un progresivo hundimiento de los bloques en sentido sur-sureste, producto de la subsidencia originada por esta neotectónica.

En la guía de Campo de la excursión de la Comisión de Tectónica de septiembre de 2016, y en perfiles sísmicos superficiales de alta resolución realizados en la confluencia de los estuarios de los Ríos Odiel y Tinto se han identificado fallas que cortan a los sedimentos holocenos de la marisma (los mismos que forma el soporte sedimentario de los apilamientos) (Fig. 3), y por otra parte, se ha podido identificar una fábrica sísmica definida por reflectores de bajo buzamiento que representan la estructuración pliocena del "basamento" de la marisma ([http://www.sociedadgeologica.es/comisiones/memorias\\_tectonica/memoria\\_28.pdf](http://www.sociedadgeologica.es/comisiones/memorias_tectonica/memoria_28.pdf)). La organización de los materiales del Plioceno muestra una disposición sistemática con buzamientos hacia el interior de la cuenca, es decir, hacia el SE.



**Figura 3.** Registros de sismica de alta resolución en la margen izquierda del estuario del Río Odiel, se observan sistemas de fallas que afectan al registro sedimentario reciente.

Por lo tanto, en este contexto no es descartable la presencia de fallas que afecten a los sedimentos holocenos estuarinos que son el soporte estructural de los apilamientos. Las presencias de estas fallas implicarían un riesgo estructural importante que afecta a la estabilidad de las balsas y los apilamientos.

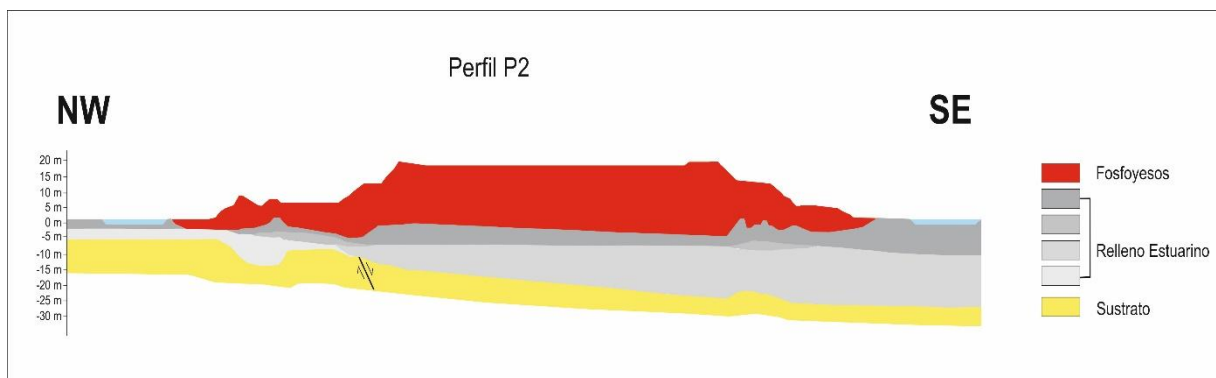
Además, en este mismo documento y a partir “del análisis geomorfológico de la zona se muestra una lineación del relieve muy clara según la dirección NE-SO para los principales ríos, y NO-SE para los afluentes de tales ríos. Aparentemente los cambios litológicos de las rocas en ese sector de la cuenca no condicionarían tal estructuración de la red de drenaje, ni tampoco parece razonable relacionarla con variaciones climáticas, por lo que probablemente tenga un control estructural. Los valores obtenidos de los índices de asimetría y elongación del radio de las cuencas principales del Odiel y Tinto muestran la existencia de estructuras tectónicas recientes que controlan dichas cuencas. Además, los cálculos del índice de asimetría (muy altos) evidencian que existe una migración de los ríos principales hacia el E. La migración de los cauces de los ríos se asociaría al basculamiento que se produce entre los distintos bloques de las fallas. A partir de las curvas hipsométricas y de los datos de geología

regional conocidos se puede justificar que fallas normales NE-SO se reactivan en la cuenca del Guadalquivir y condicionan el relieve y la red de drenaje en tiempos recientes. La desembocadura del río Tinto es un ejemplo de la actividad tectónica holocena en el margen septentrional del Golfo de Cádiz”.

En este contexto se hace imprescindible la realización de un detallado estudio de geología de subsuelo que permita identificar con precisión la estructura geológica de la zona de balsas, apilamientos y toda su toda su periferia; con el fin de definir los posibles riesgos asociados.

### 1.2. Estructura geológica sub-superficial.

Como se puede observar en la figura 4, los apilamientos de fosfoyesos se sitúan sobre sedimentos de relleno estuarino con espesores variables desde 2 a 3 metros en la zona NW, hasta entre 15 y 25 metros en la zona SE. Esta variación del espesor esta originada, tal como se ha comentado anteriormente al basculamiento en sentido SE que sufre el sustrato terciario. Se puede observar como el espesor del apilamiento alcanza las mismas proporciones que el sustrato sedimentario reciente que los soporta (Fig.4).



**Figura 4.** Perfil geológico simplificado de la zona de apilamiento de fosfoyesos.

Según datos recogidos en el *Proyecto Constructivo presentado por Fertiberia; Anejo 1: Descripción geológica y geotécnica del emplazamiento. Parte 1; Punto 6. Caracterización geotécnica*. Las densidades secas del yeso son variables, dependiendo de si es yeso de deposición reciente (yesos nuevos) o yeso de deposición antigua (yesos antiguos). Los primeros presentan densidades secas de entre 0,9 y 1,3 t/m<sup>3</sup>, mientras que los segundos oscilan entre 1,35 y 1,65 t/m<sup>3</sup>.



Si admitimos un valor medio de densidad seca de  $1,4 \text{ t/m}^3$ , la presión ejercida por el apilamiento de 25 metros de altura de fosfoyesos alcanzaría  $35 \text{ t/m}^3$ . Esa sería la presión media ejercida por el apilamiento sobre el soporte sedimentario infra-yacente. Esta presión se ejerce sobre materiales de alta plasticidad y con altos contenidos en agua intersticial.

En condiciones naturales la presión ejercida sobre el sustrato sedimentario situado al nivel de la marea alta viva media es prácticamente nula, mientras que a 25 metros de profundidad (con una densidad seca de sedimento de  $1,1 \text{ t/m}^3$ ; sería de  $27,5 \text{ t/m}^3$ . Si superponemos el apilamiento de fosfoyesos incrementaríamos la presión en  $35 \text{ t/m}^3$ , lo que supone ejercer algo más del doble la presión natural sobre el soporte sedimentario.

En condiciones no antrópicas (naturales) la acumulación de 25 metros de sedimentos en el estuario del Río Tino tiene lugar durante 8000 años, lo que permite un tiempo de acomodación de la presión por acumulación amplio. La acumulación del apilamiento de fosfoyesos se produce en un periodo igual o inferior a 50 años, originando una presión superior a la del depósito sedimentario natural. En estas condiciones es necesario conocer el comportamiento de los materiales que constituyen el soporte estructural del apilamiento en condiciones de sobre-presión. Con este objetivo se ha realizado un análisis mediante sísmica de reflexión de muy alta resolución de todo el sector periférico a las balsas y apilamientos de fosfoyesos en el Estuario del Río Tinto.

### **1.2.1. Metodología.**

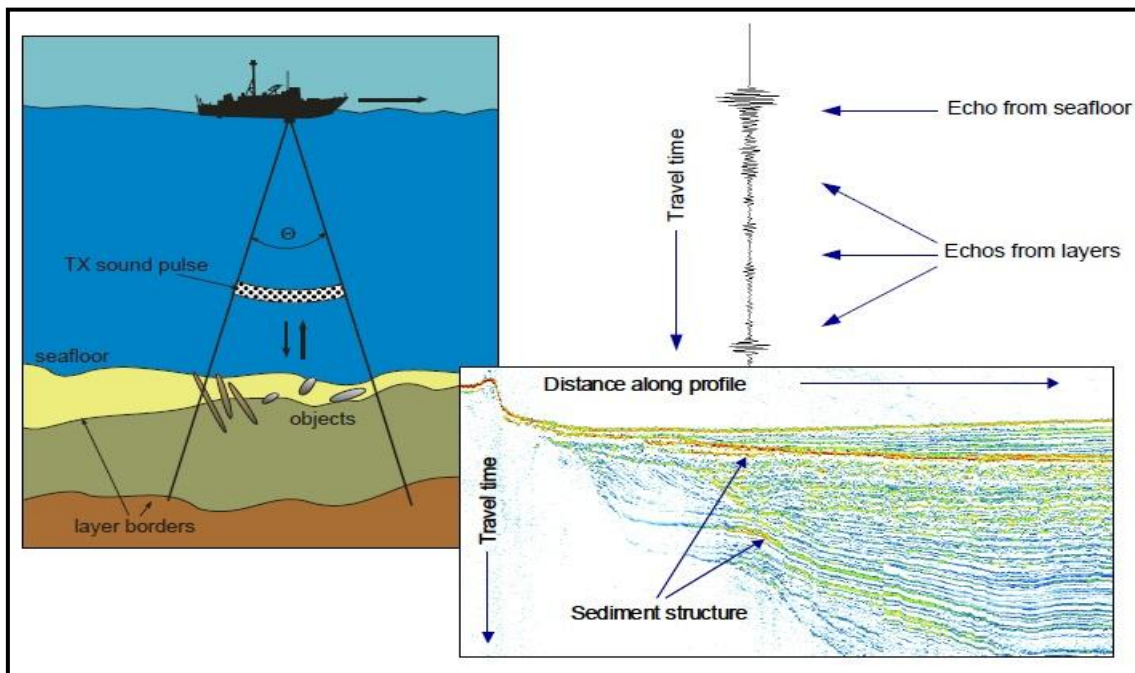
#### **1.2.1.1. Fundamento teórico.**

Los sistemas sísmicos operan según el principio por el cual la energía sismo-acústica transmitida incide en una interface acústica, reflejándose parcialmente por esta superficie. Una *interface acústica* es aquella zona del subsuelo a través de la cual, existe algún contraste en la *impedancia acústica*, definida como el producto de la densidad del medio por la velocidad de propagación de las ondas sónicas compresionales (ondas P). La *reflexión* se obtiene por una variación de la impedancia acústica que es una medida del contraste acústico de los materiales a cada lado de la interface (Fig. 5).

Las interfaces acústicas quedan representadas gráficamente por cada uno de los sistemas sísmicos, y son llamados '*reflectores sísmicos*'. Estos últimos son superficies de contacto entre dos materiales que presentan distinta impedancia acústica y que se

comportan frente a los pulsos acústicos como espejos, reflejando (y refractando) parte de la energía acústica emitida. Estos reflectores no tienen por qué coincidir con los conceptos de “estratos”, “capas”, “niveles” usados en geología, aunque de hecho pueden corresponder a interfaces físicas como planos de estratificación, discontinuidades, fallas, superficies de erosión, zonas con gas, etc. (Fig.5)

El perfilador de fondo paramétrico, sin necesidad de grandes transductores que limitan la navegación en zonas someras, permite generar muy bajas frecuencias y una resolución excelente que unido a una penetración sorprendente en subsuelos fangosos ha sido considerada la opción más adecuada para este estudio. El efecto paramétrico consiste en la producción de dos frecuencias muy cercanas entre ellas lo cual genera una frecuencia resultante de la sustracción de ambas con un haz muy estrecho, lo cual permite una resolución de 5 centímetros.



**Figura 5.** Esquema del funcionamiento de los equipos de sismica de reflexión mediante perfilador de fondo INNOMAR.

### 1.2.1.2. Equipos empleados

El perfilador SES-2000 Compact de la marca INNOMAR (Fig. 6) cuenta las siguientes características:

- Ancho de pulso comprendido entre 66 y 800  $\mu$ s.

- Penetración hasta 40 metros dependiendo de los sedimentos, frecuencia seleccionada y nivel de ruido existente.
- Selección de frecuencia por el usuario (5, 6, 8, 12 y 15 KHz).
- Frecuencia de repetición de pulsos: hasta 50 pulsos/segundo.

El sistema permite visualizar los datos en tiempo real, y para perfeccionar la calidad de los datos obtenidos, es posible variar los parámetros de adquisición en post-procesado.



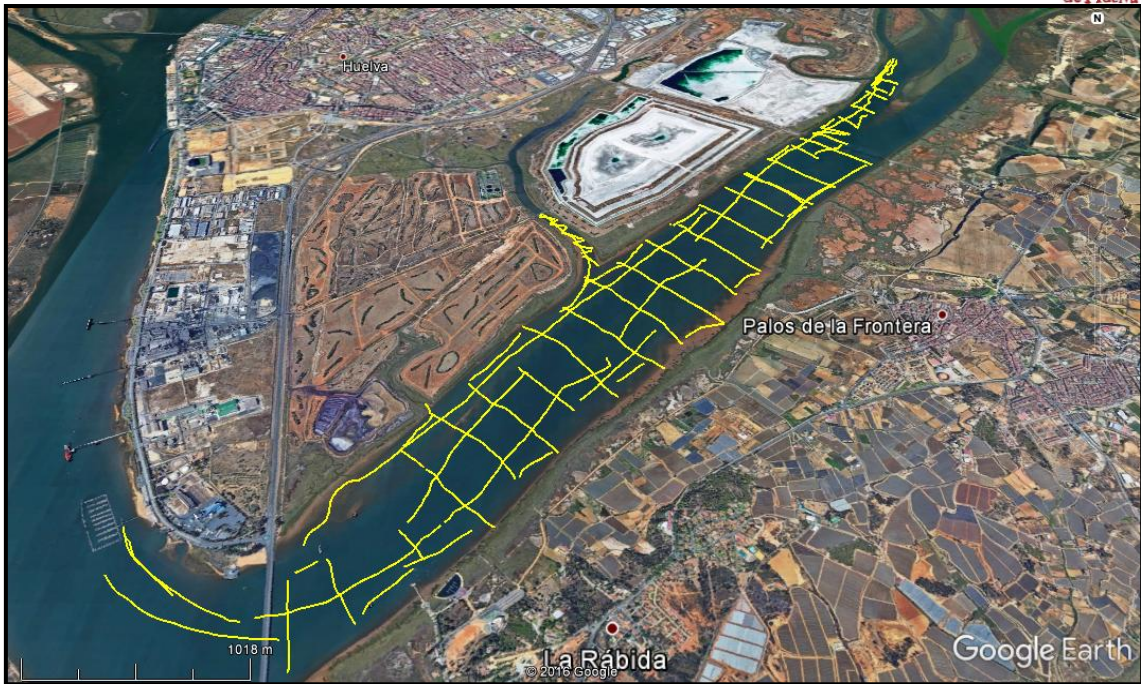
**Figura 6.** Sondador paramétrico INNOMAR SES-2000 COMPACT; transductor y centralita electrónica del sondador.

### 1.2.1.3. Campañas de campo.

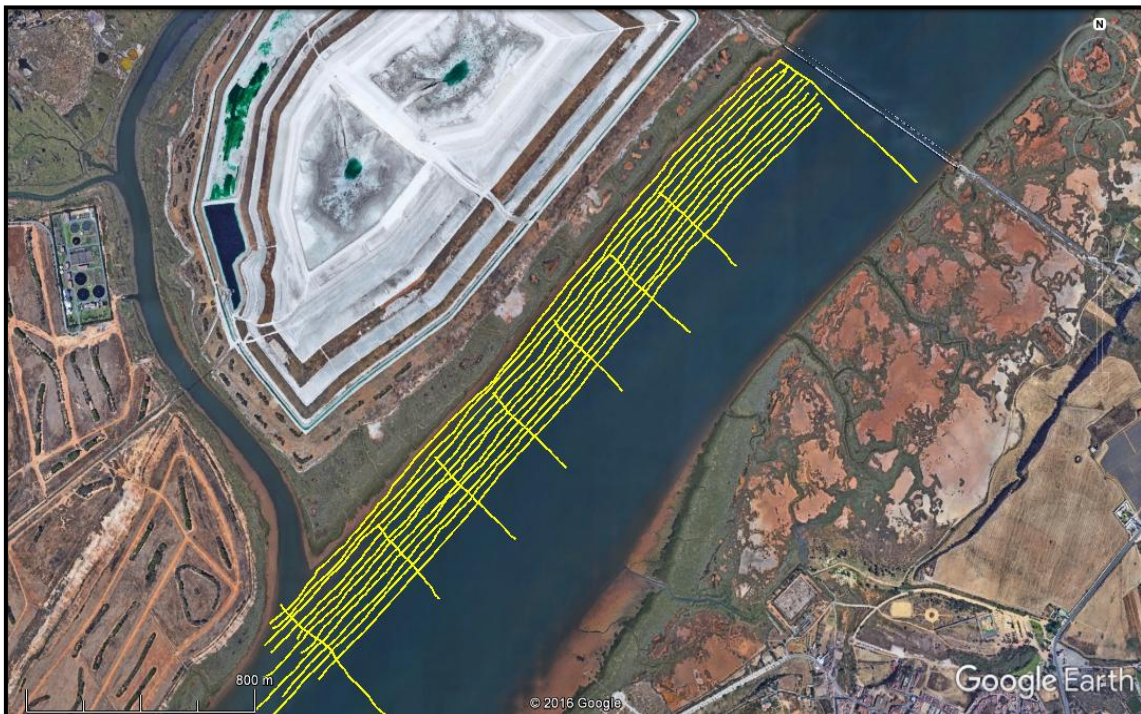
Se realizaron dos campañas de campo, la primera durante el mes de diciembre de 2016 y la segunda durante el mes de enero de 2017.

Una vez procesado los datos de la primera campaña se comprobó que, en el margen derecho de la Ría del Tinto, en las inmediaciones de los depósitos de fosfoyesos, se concentran numerosas anomalías que debían de analizarse pormenorizadamente mediante una nueva malla de prospección geofísica.

Por lo que en la segunda campaña se realizaron perfiles longitudinales distanciados 25 metros entre sí y perpendiculares a 150 metros de separación, como se muestra en las trayectorias reflejadas en las figuras 7 y 8.



**Figura 7.** Trayectorias de los perfiles sísmicos realizados en la primera campaña geofísica en la zona de estudio.



**Figura 8.** Trayectorias de los perfiles sísmicos realizados en la segunda campaña geofísica en la zona de estudio.

#### **1.2.1.4. Procesado de datos**

La interpretación de los registros se realiza mediante el programa ISE, que permite probar múltiples configuraciones (filtros, TVG, colores, etc.) para obtener la mejor visualización respecto al objetivo enfocado; una vez establecidas, se procede a la digitalización en pantalla de las capas de sedimento y/o objetos o cuerpos extraños detectados.

El procesado de capas de sedimento se exporta posteriormente a un archivo de texto donde se tienen tanto las coordenadas horizontales (x, y), como la vertical (z), que corresponde a la profundidad. Con estos datos se determinan las potencias de los reflectores, y la profundidad del lecho marino de la cual se pudo obtener una batimetría de la zona de estudio.

Para el estudio planimétrico, los resultados obtenidos deben ser representados cartográficamente. Bajo este fin es necesario realizar el enlace planimétrico de los resultados conforme a las características planimétricas descritas por el REAL DECRETO 1071/2007, de 27 de julio, por el que se regula el sistema geodésico de referencia oficial en España, adoptando el sistema ETRS89 (European Terrestrial Reference System 1989) como datum de referencia.

Este Datum está basado en el elipsoide SGR80 y es la base para el Sistema de Referencia Coordinado utilizando coordenadas elipsoidales.

### **1.2.3. Resultados**

#### **1.2.3.1. Características estratigráficas de los registros sísmicos**

Para el estudio de los perfiles sísmicos, ha sido necesario identificar y localizar la profundidad a la que se encuentran el basamento acústico. En este sentido asumimos que corresponde al material más antiguo detectado, a partir del cual se produce un apantallamiento o atenuación gradual de la señal acústica que impide la penetración de la misma. Por lo tanto, el material sedimentario no consolidado detectado queda limitado a muro (zona inferior) por el reflector que se interpreta como basamento acústico y a techo (zona superior) por el reflector correspondiente al actual lecho marino o fondo del canal.

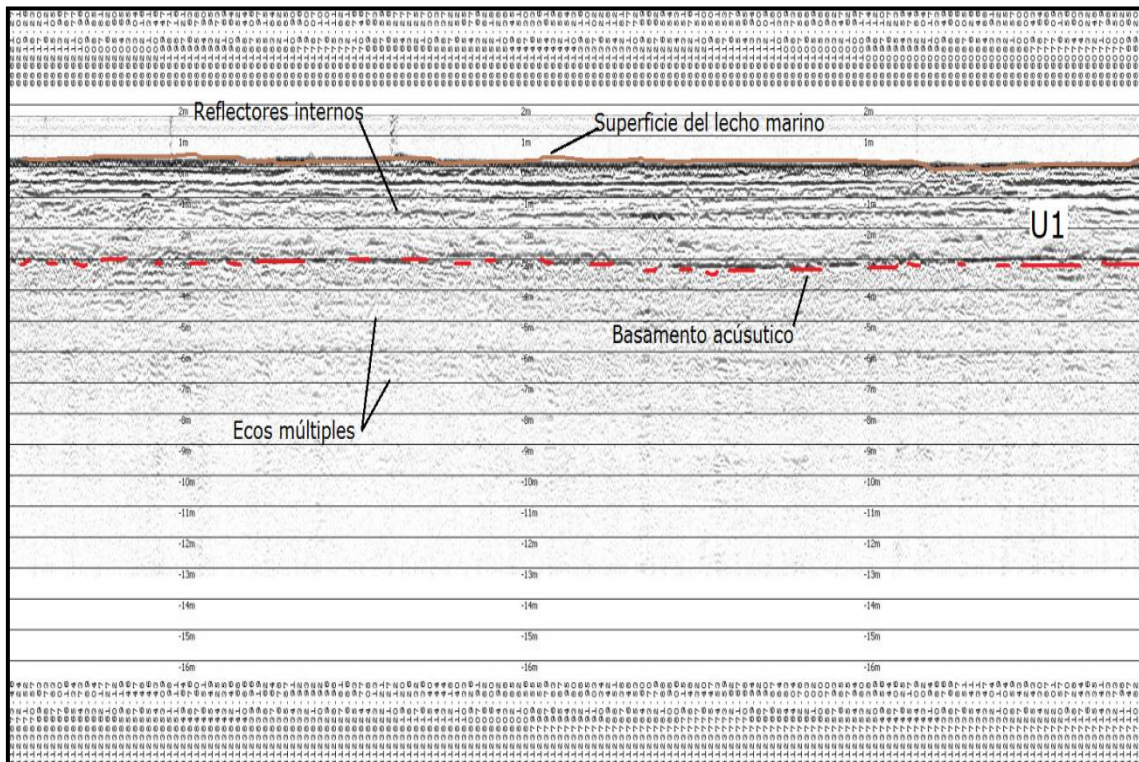
En la imagen del siguiente perfil sísmico (Fig. 8) se pueden observar de manera general las características litosísmicas que se producen en la zona de estudio.

Aunque se observan numerosos cambios en los tipos de depósitos sedimentarios según la zona, se expone a continuación el perfil tipo más frecuente describiendo las características de los reflectores de más antiguo a más moderno.

#### Basamento acústico:

El reflector coincidente con el basamento acústico ofrece un apantallamiento de la señal importante, que indica un cierto grado de consolidación suficiente para interpretarlo como una capa de sedimento con cierto grado de compactación. Este sustrato se observa frecuentemente en ambos márgenes del estuario, a profundidades de unos 4 metros bajo el lecho marino (Fig. 9).

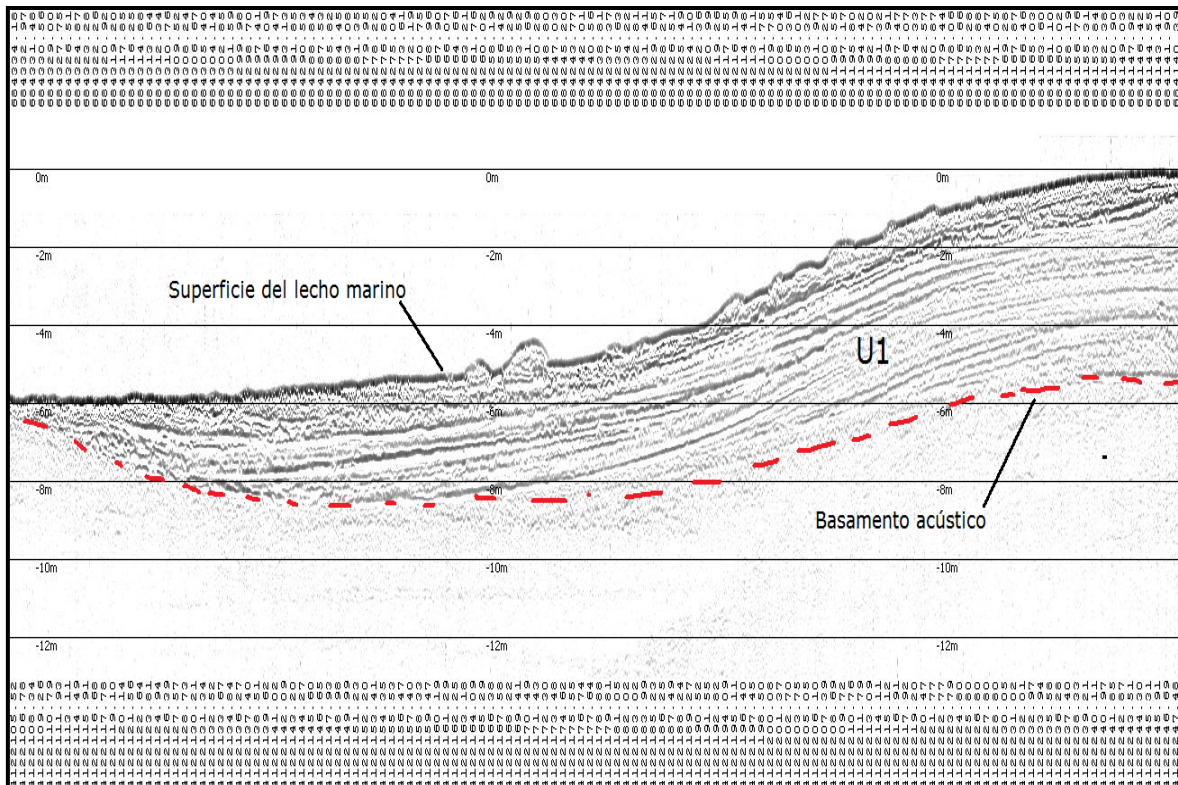
La morfología tridimensional que presenta es planar. Se ha interpretado como una capa de sedimentos de tamaño de grano fino bastante compacta.



**Figura 9.** Imagen de un registro sísmico de alta resolución de unos 320 metros de longitud y sentido hacia el SO. La profundidad está referida al cero del puerto. Se puede observar el basamento acústico y la unidad sísmica U 1 con geometría paralela.

### Unidad sísmica 1 (U1):

El límite inferior con el basamento es claramente paralelo, los reflectores internos muestran una geometría diversa paralela o subparalela al fondo marino (Fig. 9) o sigmoide (Fig. 10). El espesor de sedimento detectado en este caso es de 4 metros y se interpreta como una alternancia de distintos tipos de sedimentos de tamaños de grano fino (arcillas limosas/ limos arenosos).

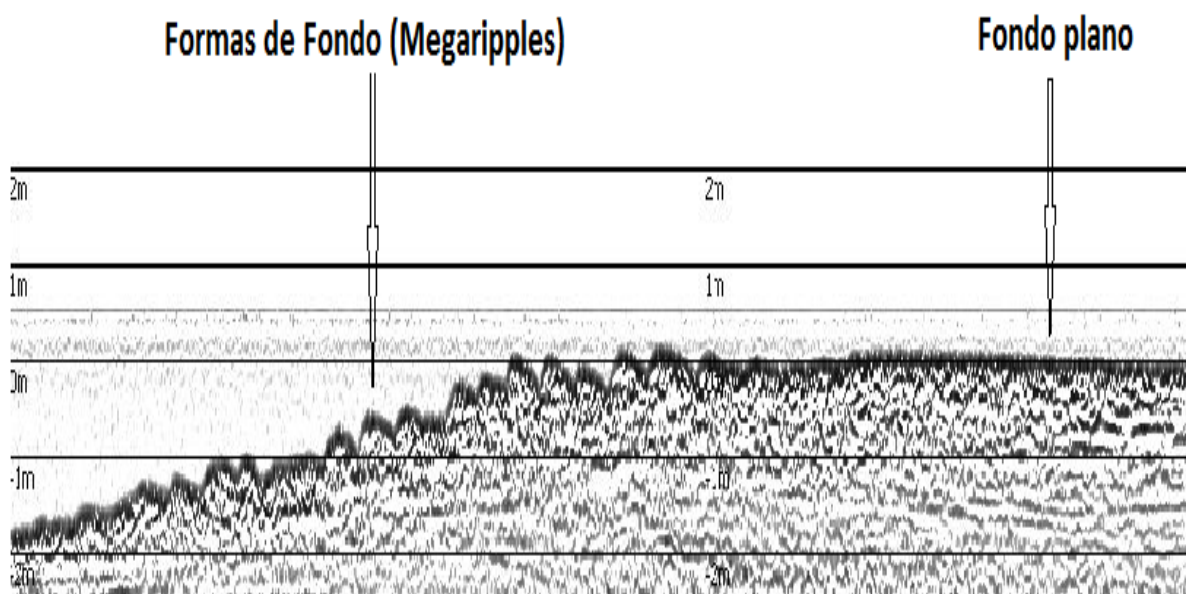


**Figura 10.** Registro sísmico donde se observa el basamento acústico y la unidad sísmica U 1 con geometría sigmoide.

### Lecho marino o fondo de canal.

A techo se observa el fondo marino a una profundidad de 0 metros referido al cero del puerto de Huelva, con cierta rugosidad posiblemente por el contenido en material orgánico (plantas, bioclastos, etc.) y pudiendo observarse diferentes geometrías (Fig.

11), fondo plano, o campos de variadas formas de fondo como megaripples; estos últimos producto del transporte de arenas medias gruesas a partir de corrientes de marea.



**Figura 11.** Registro sísmico donde se observa la superficie del canal estuarino con fondo plano y formas de fondo móviles, (megaripples).

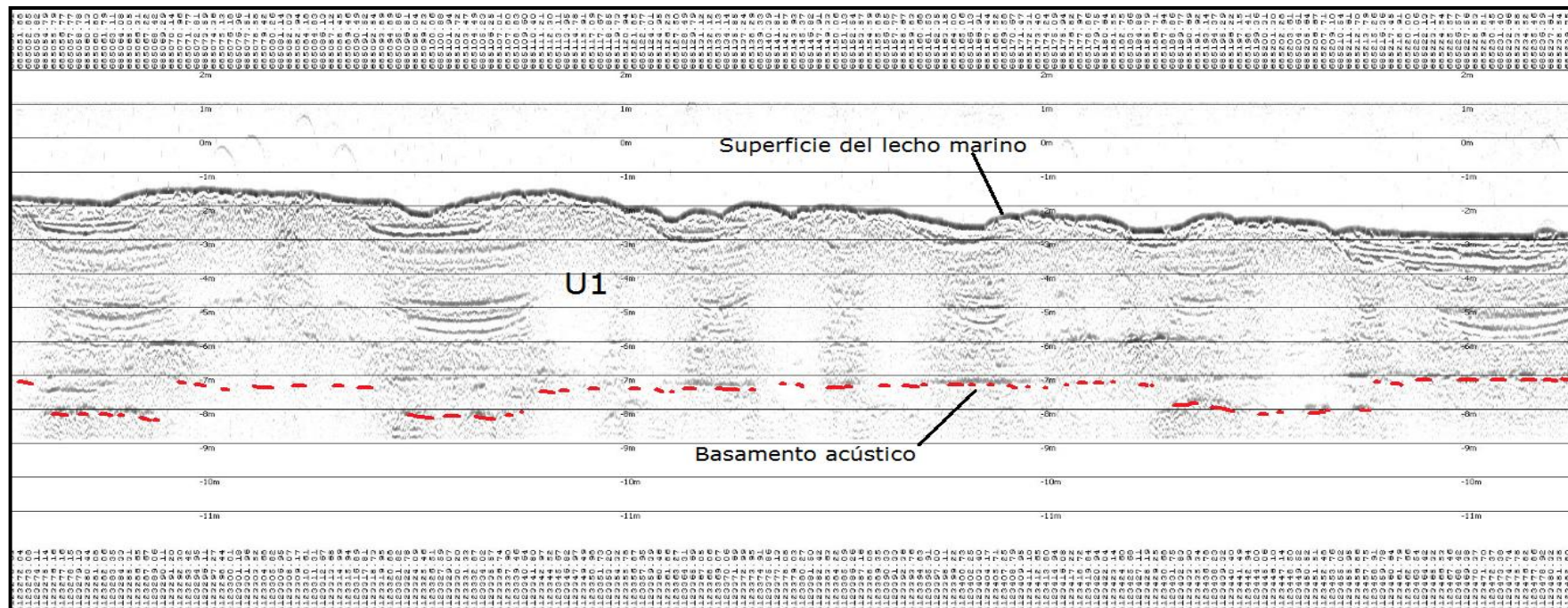
### 1.2.3.2. Análisis de los registros sísmicos.

De la observación de los perfiles sísmicos realizados se desprende la presencia de numerosas estructuras que deforman los primeros metros del relleno sedimentario. Este tipo de estructuras no han sido observadas en trabajos anteriores realizados en otros sectores de la Ría de Huelva, incluidas zonas del estuario del río Tinto alejados de la periferia de las balsas y de los apilamientos de Fosfoyesos. A continuación, se describen algunos de los perfiles tipo.



## Perfil sísmico 1

En el siguiente perfil (Fig. 12) se observa un basamento acústico discontinuo, pero de morfología planar. Se observa una única unidad sísmica cuyos reflectores internos se encuentran plegados y discontinuos, el espesor detectado llega a los 6 metros. La superficie del lecho marino se presenta deformada e irregular.



**Figura 12.** Perfil sísmico 1 de la zona de estudio con una longitud de 320 metros y sentido hacia el NE. La profundidad está referida al cero del puerto.

## Perfil sísmico 2

El basamento acústico (Fig. 13) se presenta discontinuo y con numerosas fallas que lo fracturan, localizándose a distintas profundidades. Se observa una deformación importante que incluso aflora sobre el lecho marino. Se detecta una única unidad sedimentaria cuyos reflectores internos son poco reflectivos y bastante homogéneos lo que indica que no hay cambios litosísmicos importantes.

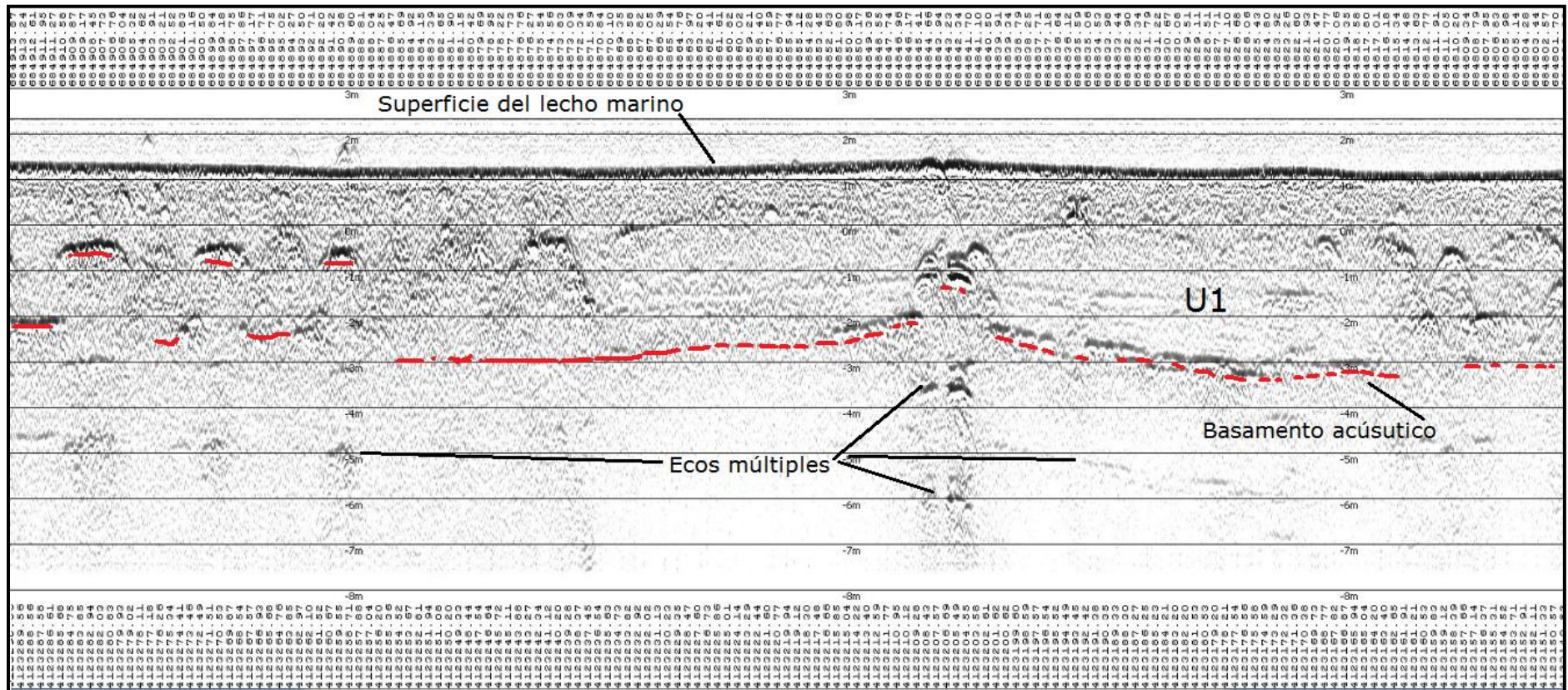


Figura 13. Perfil sísmico 2 de la zona de estudio con una longitud de 300 metros y sentido hacia el SW. La profundidad está referida al cero del puerto.

### Perfil sísmico 3

En la imagen del registro (Fig. 14) se aprecia un basamento acústico bastante reflectivo, aunque discontinuo; debido a las numerosas parábolas de escape de fluidos, que deforman prácticamente toda la secuencia sísmica. A muro de la unidad sísmica se aprecia una configuración interna masiva sin reflectores, mientras que a techo (parte superior) se observa una disposición paralela de los reflectores internos, lo que indica que las estructuras de deformación no alcanzan la superficie.

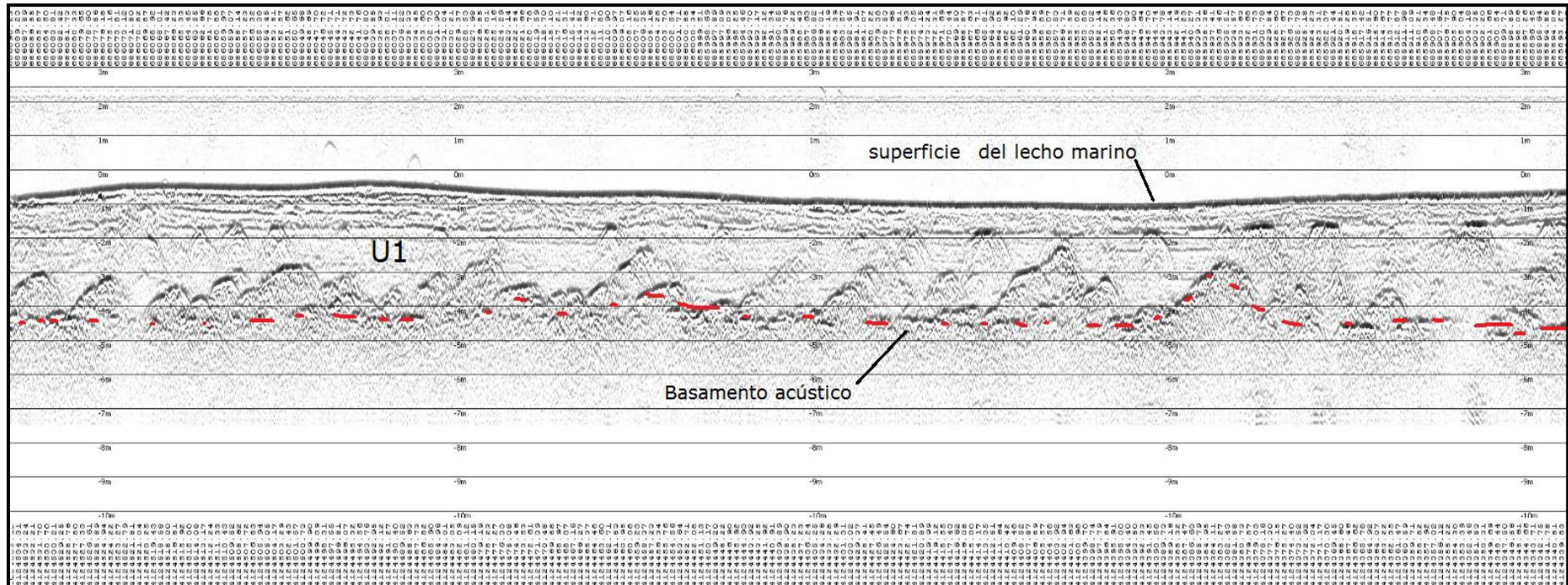
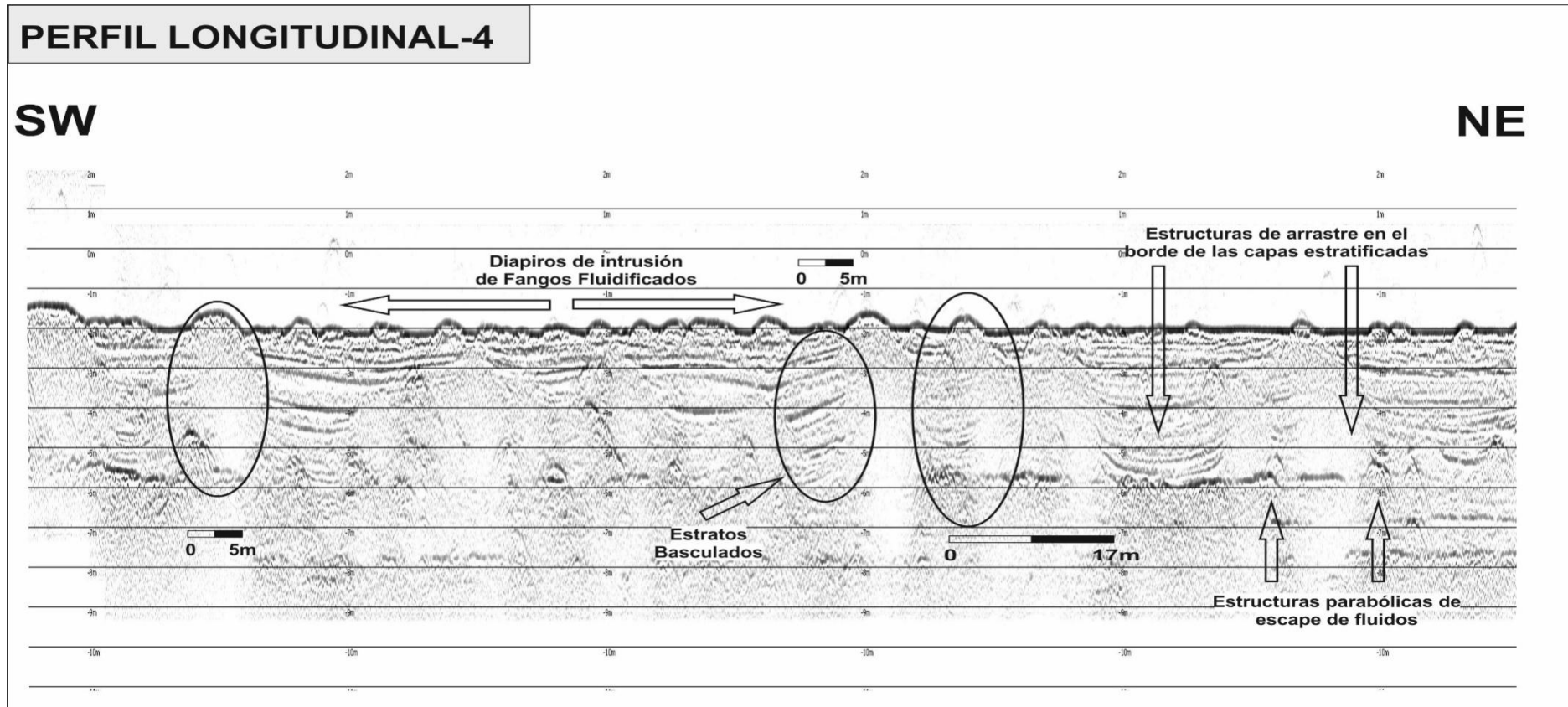


Figura 14. Perfil sísmico 3 con una longitud de unos 320 metros y sentido hacia el SW. La profundidad está referida al cero del puerto.

### Perfil sísmico 4

En la imagen del siguiente registro (Fig. 15) no se aprecia claramente el basamento acústico, ya que está muy fragmentado, son numerosas las estructuras de deformación de las capas sedimentarias: basculamientos, bordes de arrastre, extrusiones diapíricas y parábolas de escape de fluidos.



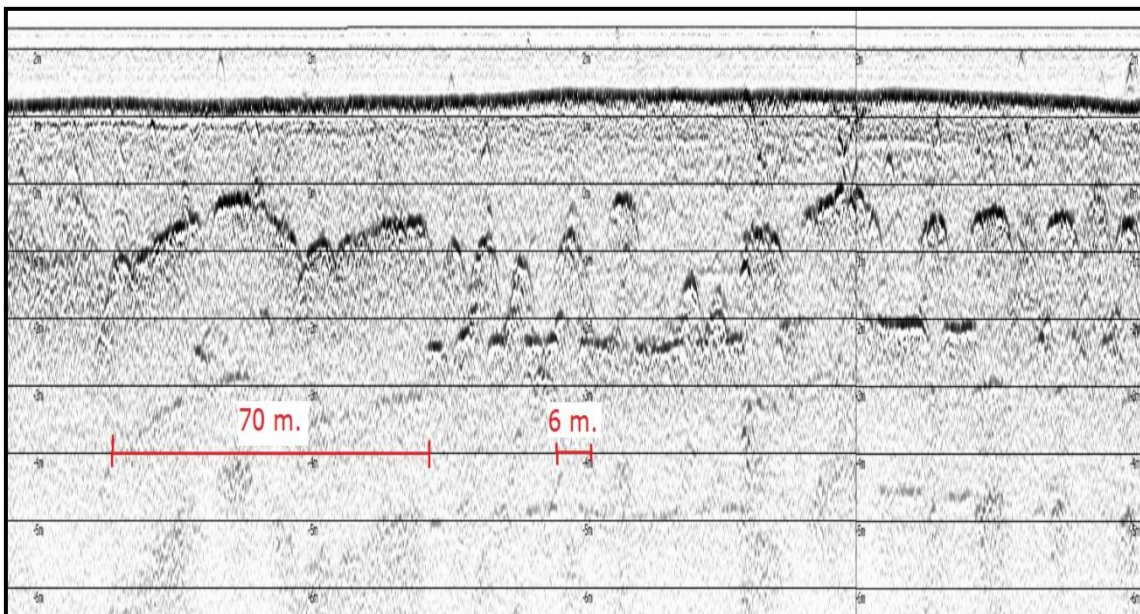
**Figura 15.** Perfil sísmico 4 con una longitud de unos 310 metros y sentido hacia el NE. La profundidad está referida al cero del puerto

### 1.2.3.3. Estructuras de deformación.

A continuación, se describe con más detalles algunas de estas estructuras de deformación por sobrepresión que afecta al relleno sedimentario de la periferia de los apilamientos.

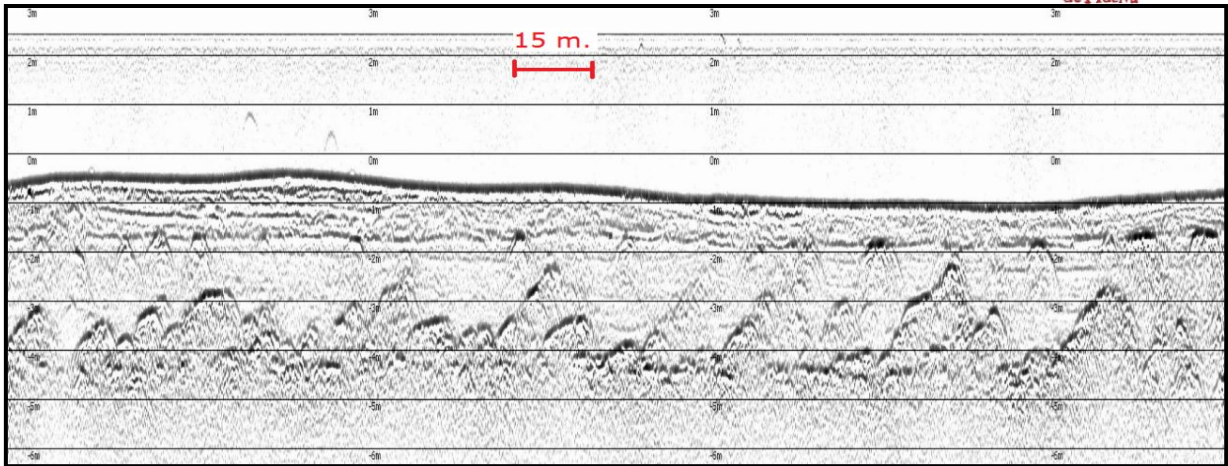
#### Estructura 1

En el siguiente registro se observan estructuras de escape que deforman la capa identificada como basamento acústico alterando su posición natural y rompiendo fragmentos de entre 5 y 15 metros que se acercan a la superficie del lecho marino, aunque sin alterarlo (Fig. 16).



**Figura16.** Fragmento del perfil 1 en el sector central.

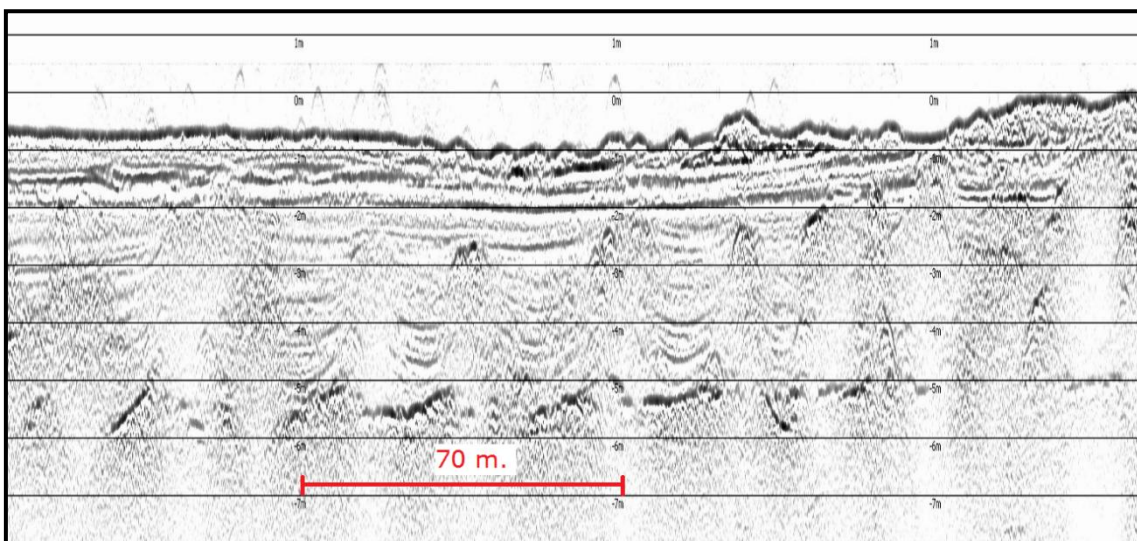
En el siguiente perfil (Fig. 17), las estructuras de escape de fluido son muy abundantes en prácticamente todo el perfil, se observa un basamento acústico intensamente deformado; sin embargo, la parte superior del relleno sedimentario conserva la estructura original; lo que indica que las estructuras de escape no han alcanzado la superficie.



**Figura 17.** Fragmento del perfil 3 en el sector NE.

## Estructura 2

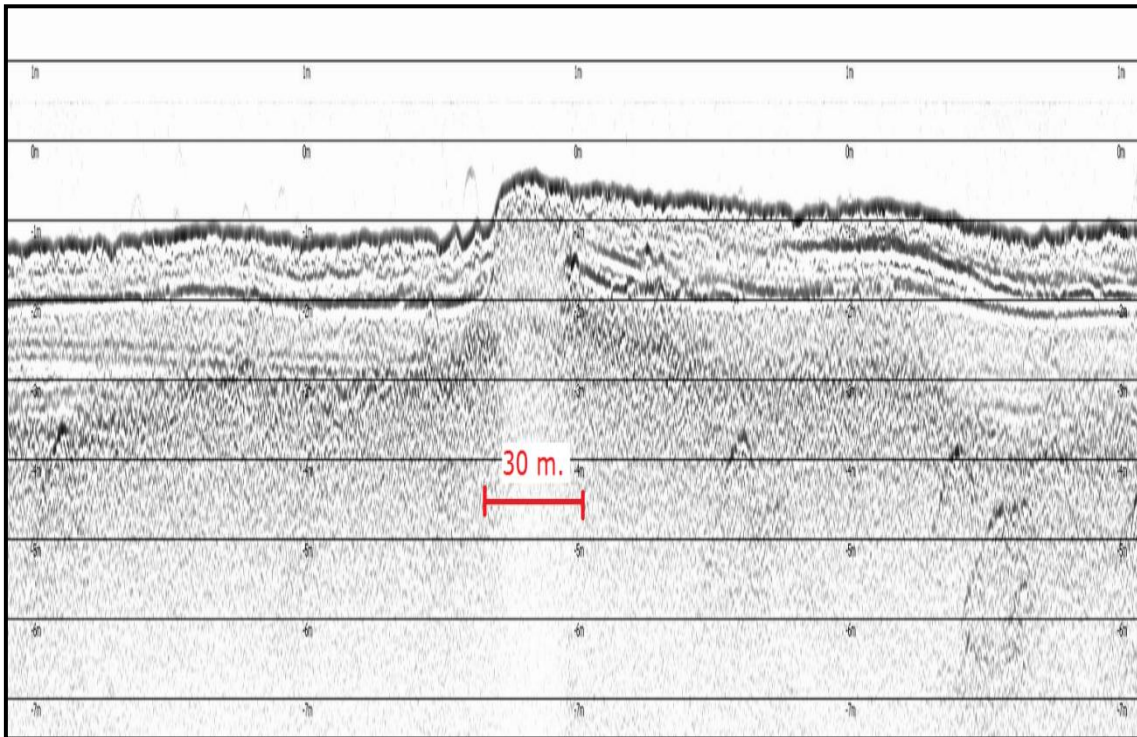
En esta imagen (Fig. 18) se observan fracturas en el basamento acústico por escape de fluidos y deformación dúctil de las capas de fangos comprendidas entre dicho basamento y la cobertera superficial. Es apreciable la formación incipiente de formas diapíricas que no llegan a afectar a la superficie del lecho del canal, conservándose la estructura sedimentaria de los sedimentos; estratificación horizontal, algunas formas de fondo (megaripples).



**Figura 18.** Fracturas del basamento acústico por escape de fluidos. Perfil 3 sector SW.

### Estructura 3

En este perfil se observa la rotura del basamento acústico y consiguiente elevación de la superficie del lecho marino (Fig. 19). Se origina una pluma diapírica de aproximadamente 30 metros de longitud, que origina un abultamiento en el lecho del canal.

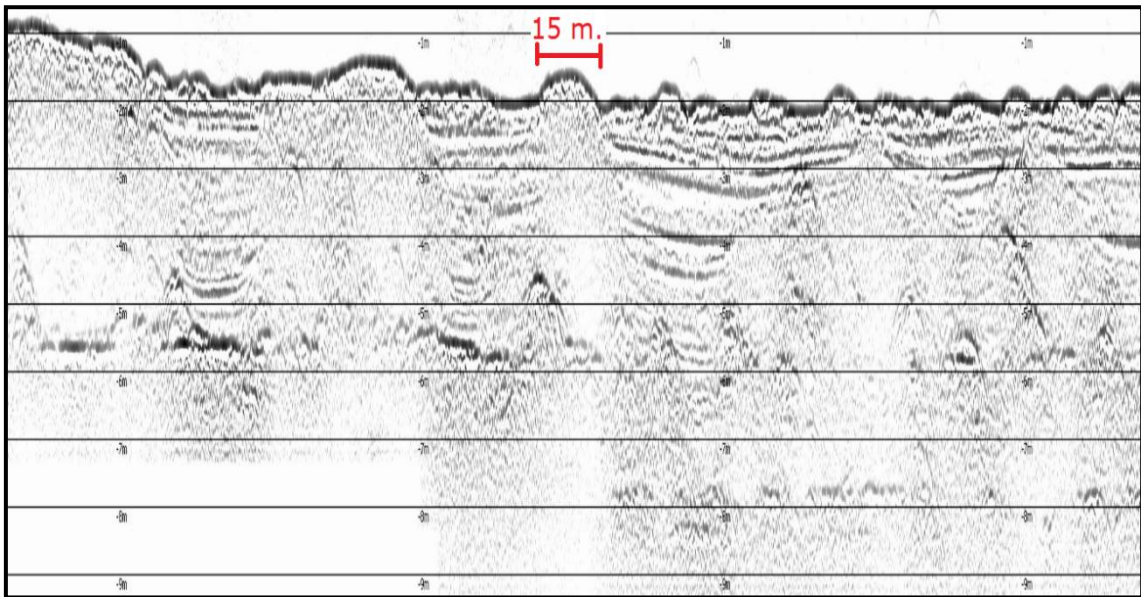


**Figura 19.** Fragmento del perfil 3 en el sector central.

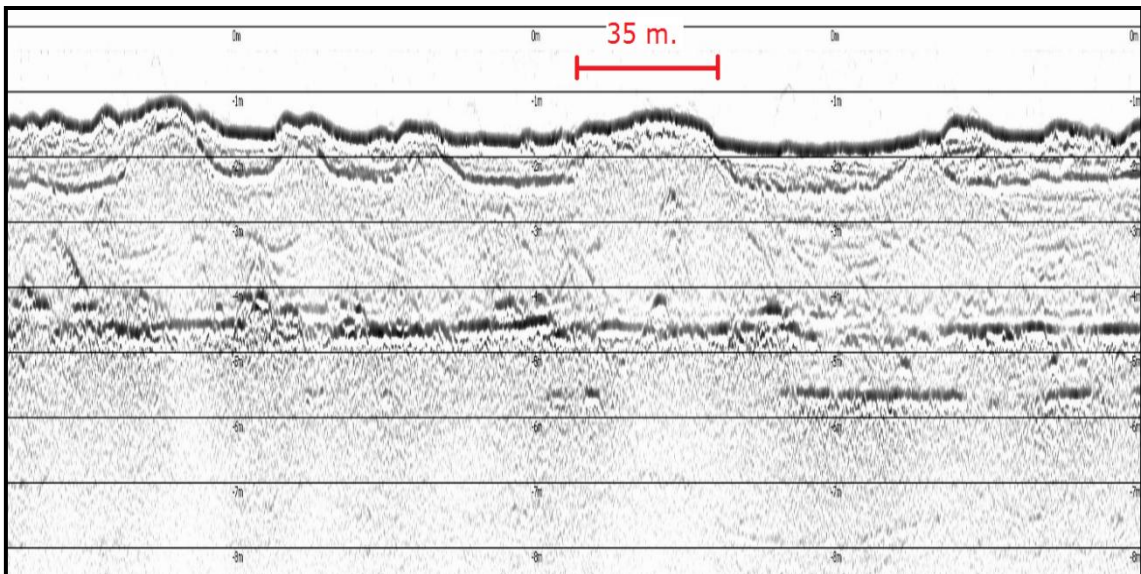
### Estructura 4

Se observa fractura del basamento acústico por ascenso de fluidos (Fig. 20, 21, 22 y 23), deformación dúctil de las capas intermedias que desencadenan en elevaciones del lecho marino. Estas estructuras diapíricas son de entre 15 y 50 metros de longitud concentrándose en el sector SW.

En la figura 24 se aprecia cómo se produce la convergencia de numerosas estructuras diapíricas, originando un gran domo de extrusión con una longitud superior a los 300 metros.

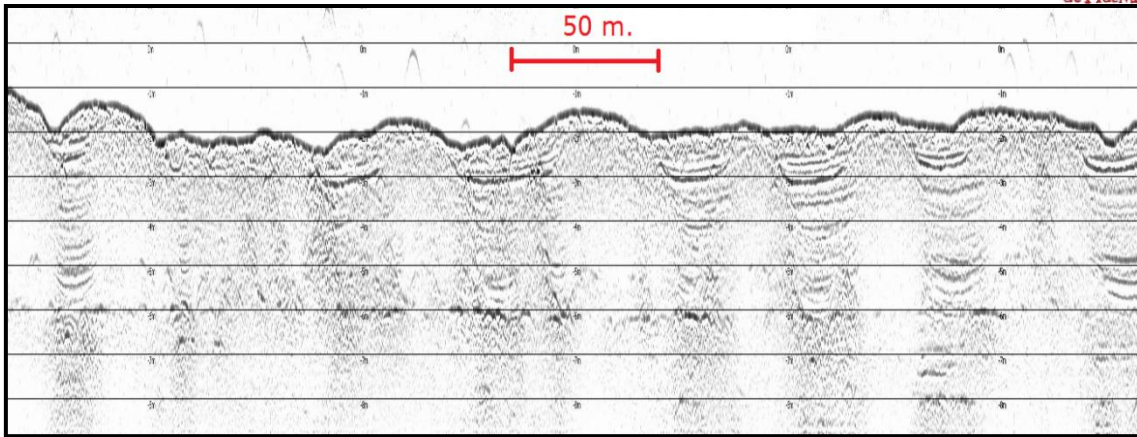


**Figura 20.** Fragmento del perfil 4 en el sector SW.

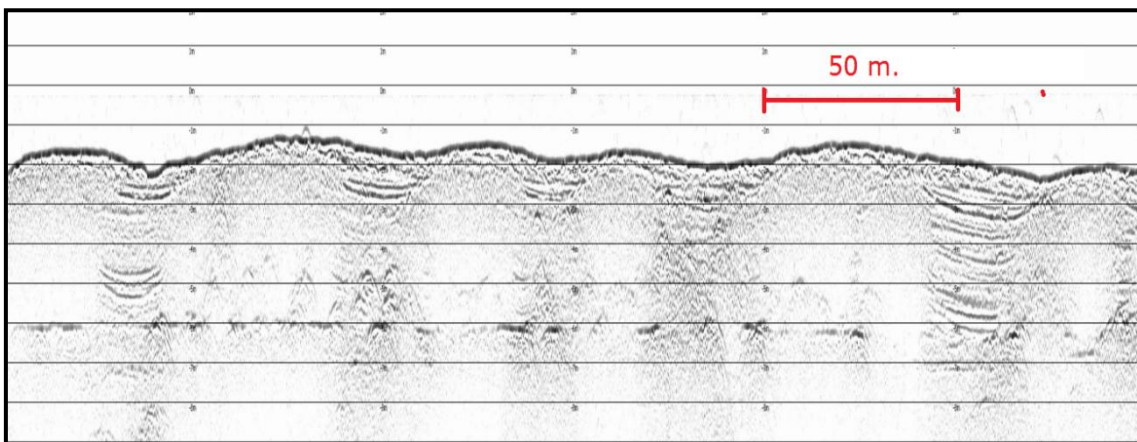


**Figura 21.** Fragmento del perfil 4 sector NE.

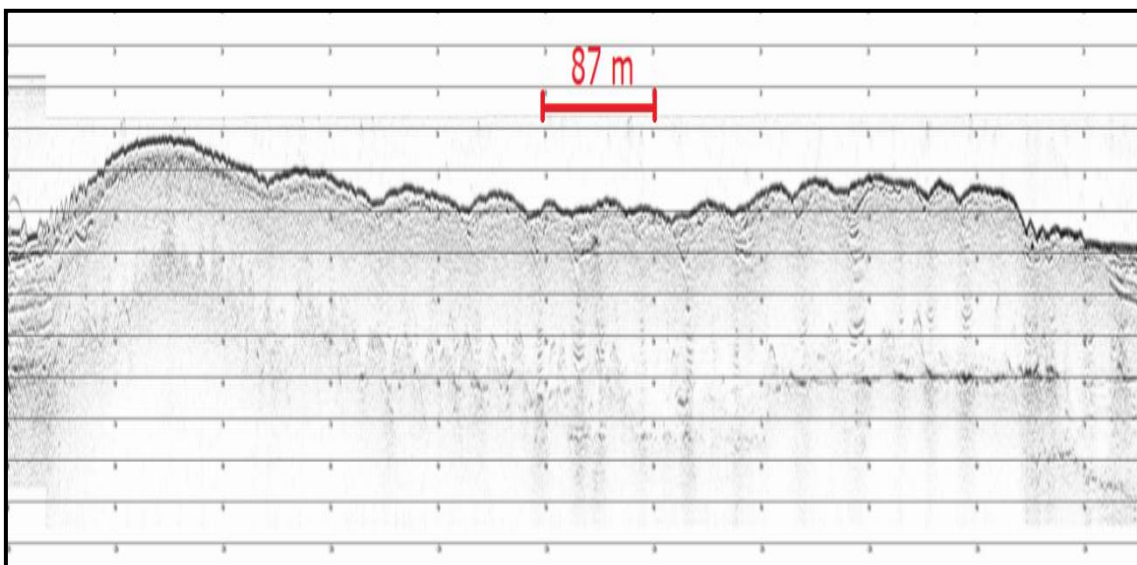




**Figura 22.** Fragmento del perfil 5 sector central.



**Figura 23.** Fragmento del perfil 6 sector SW. Abundantes las fracturas de la capa basal.

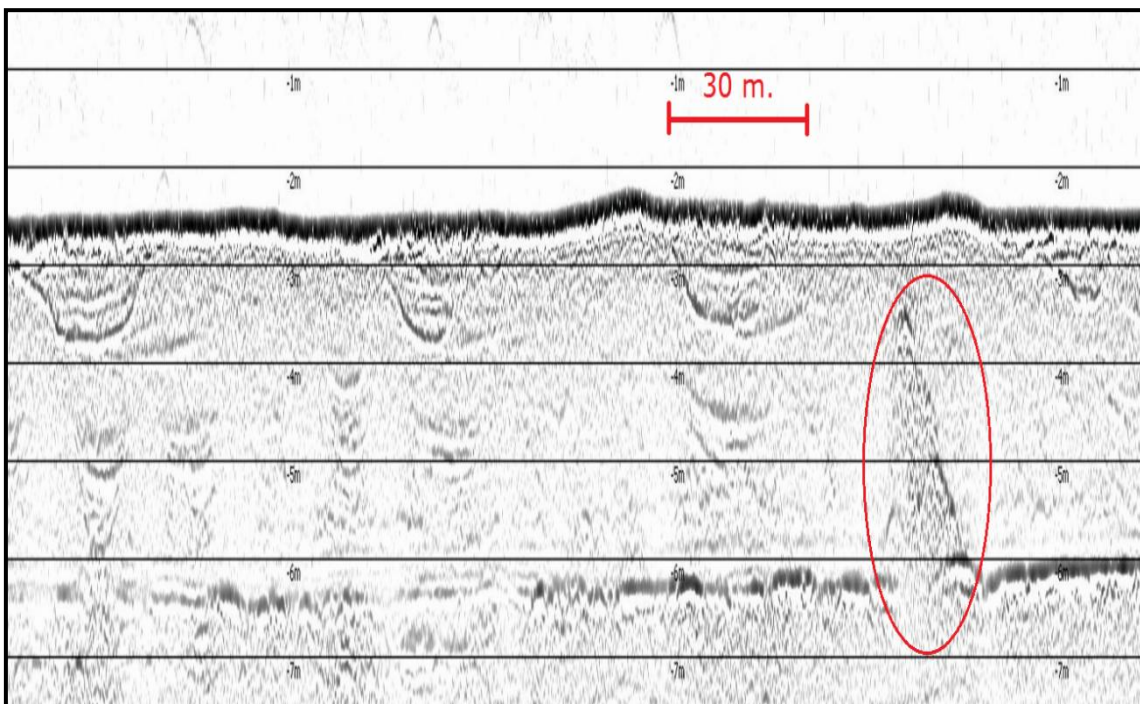


**Figura 24.** Abultamiento en el sector SW, perfil 7. A la izquierda se observa el canal submareal.

### Estructura 5

En la siguiente imagen del registro sísmico (Fig. 25) se observa el detalle de una pluma ascendente de fluidos, que alcanza una altura de tres metros y se produce en el interior de uno de los diapiros.

Estas estructuras de escape en forma de plumas en el interior de diapiros se han observado en otros perfiles, aunque de menores dimensiones, esto indica que se pueden originar estructuras de deformación en etapas diferentes.



**Figura 25.** Fragmento del perfil 7 en el sector central.

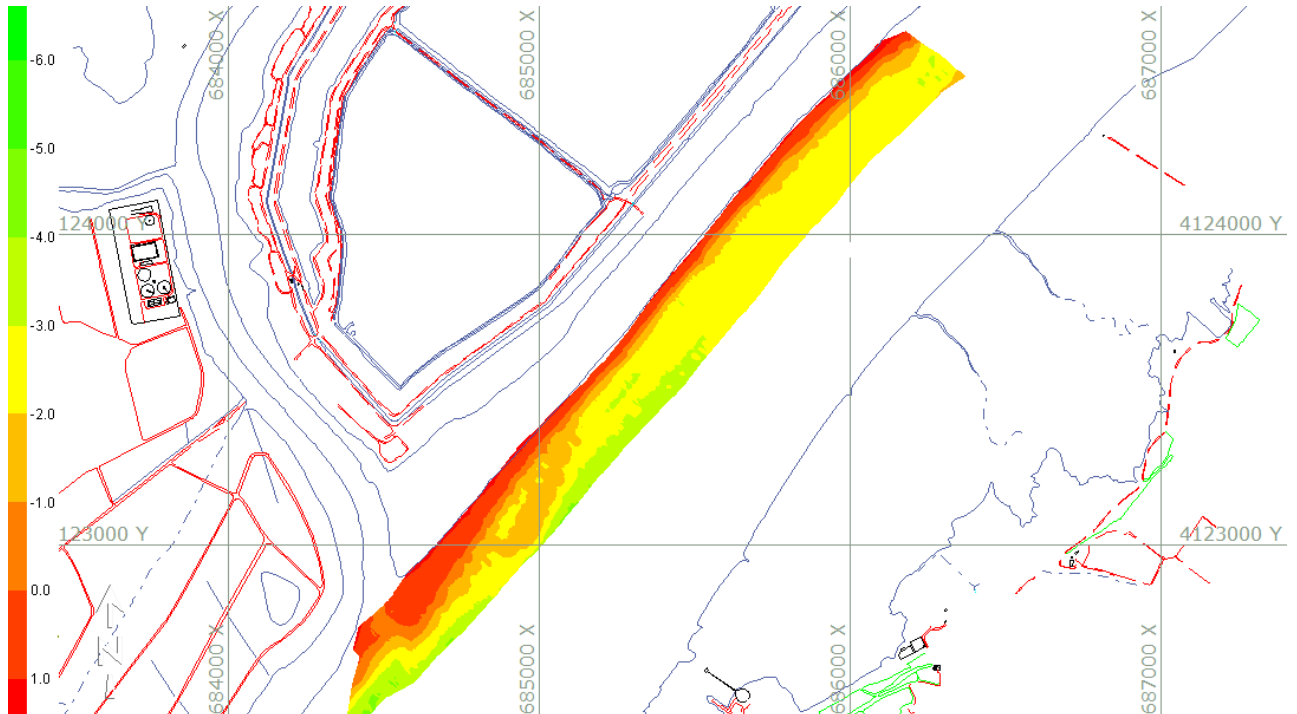
Estas estructuras de deformación afectan de forma muy intensa al sector del canal más cercano a los apilamientos de la Zona 2, alcanzado el mayor grado de deformación en la parte apical del apilamiento en dirección sur. En sentido este, hacia la margen de Palos de la Frontera la deformación se atenúa y se conserva la estructura sedimentaria original.

Esto es un síntoma claro de que estas estructuras de deformación están originadas por sobre presiones ejercidas por los apilamientos de fosfoyesos sobre el sustrato sedimentario que los soporta.

La morfología del relleno sedimentario (Fig. 2 y 3) tiene forma de una cuña que se engrosa en sentido sur-este, por lo que la sobrepresión origina una migración de fluidos en ese mismo sentido, por lo que es congruente que las estructuras de deformación originadas por esa migración avancen en ese sentido.

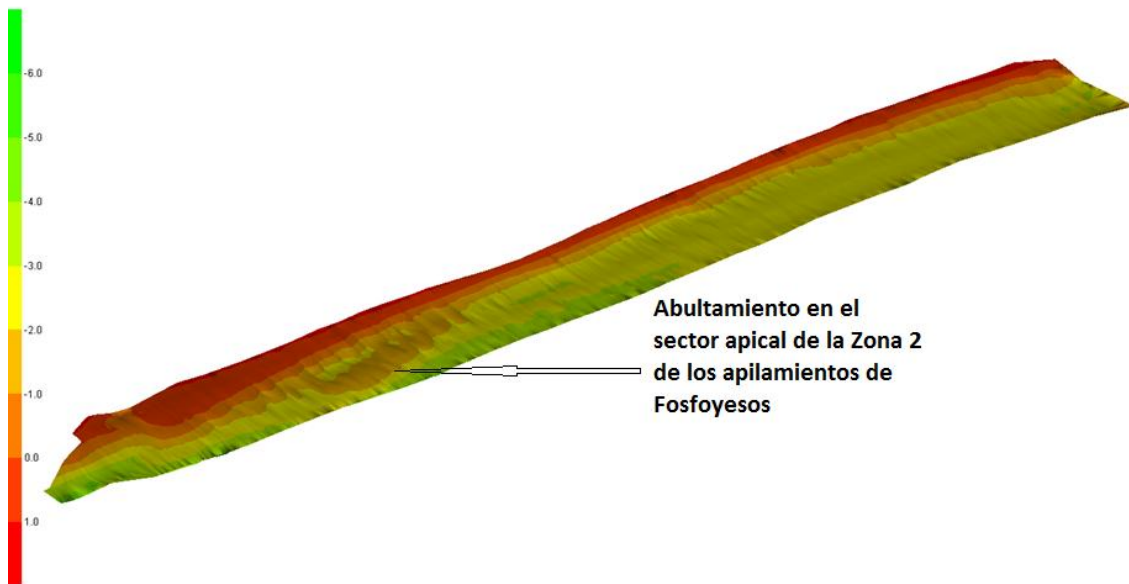
#### 1.2.3.4. Resultados de la batimetría del sector bajo del Estuario del Río Tinto.

Las campañas de perfiles sísmicos realizadas con la sonda multi-paramétrica, permiten realizar un mapa batimétrico de detalle de todo el sector estudiado; que se puede observar en la figura 26.



**Figura 26.** Mapa batimétrico de la zona periférica del apilamiento de Fosfoyesos.

Una reconstrucción en tres dimensiones de la batimetría de esa zona (Fig. 27), permite observar un importante abultamiento del fondo del canal en el sector apical del apilamiento de la Zona 2.



**Figura 27.** Reconstrucción en tres dimensiones del sector de canal periférico al apilamiento de fosfoyesos de la Zona 2.

Este abultamiento tiene una longitud superior a los 300 metros y una anchura media de 70 metros. Su estructura interna (Fig. 24) se corresponde a una extrusión diapírica formada por estructuras menores coalescentes.

## **1.2. Conclusiones.**

- 1.- Es necesario realizar un estudio detallado de la geología de subsuelo en las zonas ocupadas por las balsas y los apilamientos de fosfoyesos.
- 2.- Los datos obtenidos mediante sismica de alta resolución en la zona inter y submareales de las balsas y los apilamientos, demuestran que la estructura sedimentaria sub-superficial (los 5 primeros metros de acumulación sedimentaria) presenta una alta deformación por sobrepresión que origina numerosas estructuras de escape de fluidos y

extrusiones en forma de diapiros de fango de dimensiones decamétricas. Además, la batimetría del canal del estuario del Río Tinto en la periferia de los apilamientos, muestra importantes deformaciones en su estructura superficial originadas por las estructuras diapíricas.

3.- Los datos obtenidos mediante sísmica en la zona periférica a las balsas y los apilamientos son completamente inéditos y demuestran la fuerte afectación por sobrepresión del sustrato sedimentario. Estos efectos no se han tenido en cuenta en trabajos anteriores realizados para analizar la estabilidad de la estructura de apilamientos. Además, la migración de fluidos ha modificado completamente la estructura sedimentaria y por lo tanto el comportamiento mecánico del soporte sedimentario de las balsas.

4.- El estudio realizado se ha centrado en la zona periférica de los apilamientos, y sólo afecta a los primeros 6 metros de sustrato sedimentario. Es necesario conocer la situación real del subsuelo que soporta la estructura de acumulación de los fosfoyesos, para determinar su grado de afectación por la sobrepresión y los efectos que puede tener la migración los fluidos que se está produciendo.

5.- Todo lo anterior hace necesario considerar un nuevo escenario en la situación de las balsas y los apilamientos y su seguridad estructural.

## 2. ANALISIS PRELIMINAR SOBRE LA PROTECCIÓN DE LAS BALSAS DE FOSFOYESOS FRENTE A FENÓMENOS DE TSUNAMI

El estudio expresa en el apartado 3.3 (*ADENDA PROYECTO CONSTRUCTIVO: Protección de scollera frente a fenómenos de tsunami*)) que “el escenario más desfavorable se daría en el caso de un tsunami originado por la falla CFW (Cádiz WedgeFault), en el que el extremo norte de la zona 4 y las zonas bajas de los esteros de Rincón y Mendaña serían susceptibles de sufrir una inundación de 2,5 metros sobre el nivel de agua habitual, quedando reducida dicha altura de inundación a 1 m en las zonas bajas de marisma que circundan las balsas.” En el segundo párrafo de este estudio se afirma que “la precisión alcanzada con el análisis realizado no permitiría asegurar que bajo un escenario de tsunami no entrase en contacto el agua en ningún punto con las balsas” y que “un tsunami no afectaría de una manera global a las balsas ocasionando un accidente grave”. A continuación, se incluye un mapa de inundación que refleja las cotas que alcanzaría el agua según la modelización realizada en su estudio.

Ante lo expuesto, puede afirmarse lo siguiente:

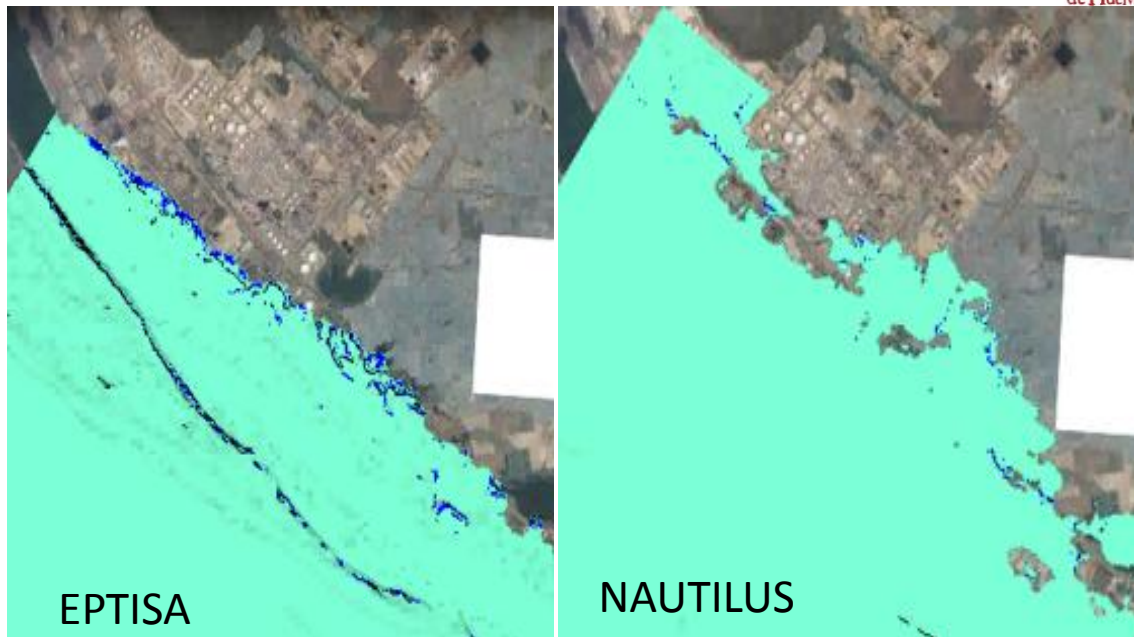
- 1) El párrafo explicativo está lleno de imprecisiones al no expresar en ningún momento: el punto de inicio del tsunami en una falla que tiene cientos de kilómetros, la magnitud del sismo que se le atribuye a la citada falla y las dimensiones de la ola supuesta (altura y longitud de onda).
- 2) No se incluye información del software utilizado para la realización del modelo, ni de los parámetros utilizados como condiciones de contorno, ni del modelo digital del terreno utilizado y su precisión, ni de las ecuaciones de propagación utilizadas.
- 3) Se refieren las cotas al “nivel habitual” del agua, sin tener en cuenta que se trata de un sistema mareal con diferencias de cota entre pleamares y bajamares y entre mareas vivas y mareas muertas que pueden superar los tres metros. Tampoco se especifica si el modelo ha sido aplicado en uno u otro de estos niveles, aunque la afirmación de que la cota del agua simplemente alcanzaría el borde de la marisma hace pensar que el modelo ha sido aplicado en marea baja, ya que una simple pleamar viva alcanza este nivel sin necesidad del incremento de altura generado durante un tsunami.

- 4) Se contempla el fenómeno de tsunami como una mera inundación, sin tener en cuenta en ningún momento las velocidades que el agua alcanzaría en los canales del estuario al encauzarse para entrar y salir del mismo. Estas velocidades serían de varios metros por segundo y generarían, sin duda, erosión en el fondo de los canales y en sus márgenes, pudiendo generar desestabilización de los mismos como ocurrió con velocidades mucho menores durante una inundación en el estuario del Odiel bajo el puente hacia Corrales en marzo de 2012 (Fig. 28).



**Figura 28.** Deslizamientos generados en la orilla debidos al descalce de la misma por erosión en el margen del canal durante una avenida del Odiel.

- 5) Aunque no se especifica en el estudio, las dimensiones de la ola de tsunami han sido claramente infradimensionadas. Comparando el mapa presentado con una modelización realizada por la empresa NAUTILUS INGENIERÍA MARÍTIMA S.L. en mayo de 2011 (Fig. 29) se observa que las cotas de inundación en la zona costera abierta situada frente al complejo de la refinería de REPSOL, el modelo presentado por EPTISA alcanza una extensión de la inundación sensiblemente menor que el de NIMSL con una altura de ola supuesta de 10 m. Es curioso que el modelo de NMSL también subestima las dimensiones de la ola, cuando se conoce que el tsunami del terremoto de Lisboa alcanzó en Huelva los 15 metros.



**Figura 29.** Comparación de las zonas inundadas en el estudio de EPTISA (izquierda) y en el estudio de NAUTILUS INGENIERÍA MARÍTIMA. En el segundo caso la altura de la ola estimada es de 10 metros, 5 metros inferior a la que originó el terremoto de Lisboa.

Estas consideraciones niegan la afirmación realizada por EPTISA de que se ha considerado el escenario más desfavorable.

Por otra parte, la solución que el informe de EPTISA propone para la defensa del frente de las balsas no toma en consideración las probabilidades de que el seísmo previo al tsunami produzca fenómenos de licuefacción en los sedimentos que sustentan las balsas. Los estudios presentados por TRAGSATEC entre 2009 y 2010 ponían de manifiesto la presencia de fluidos a presión contenidos en los poros de una capa de arena intermedia a dos capas impermeables. Cualquier rotura provocada por un seísmo generaría una salida instantánea de estos fluidos con una notable pérdida de la capacidad de sustentación de los mismos al licuefactar las capas superiores. Esto redundaría en un desplome de parte de las balsas situándolas a cotas inferiores y con mayor susceptibilidad a la ola del posterior tsunami. La solución propuesta no haría sino incrementar el peso del frente de las balsas facilitando el desplome de las mismas en este supuesto.



### **3. RESULTADOS PRELIMINARES DEL ESTUDIO GEOQUÍMICO Y MINERALÓGICO DE LAS BALSAS DE FOSFOYESOS DE HUELVA**

#### **3.1. Introducción**

Se está realizando un completo estudio de las balsas de fosfoyesos desde el punto de vista geoquímico y mineralógico con objeto de determinar las variaciones composicionales laterales y en profundidad, la caracterización y clasificación de estos fosfoyesos según varias normativas internacionales de residuos, estudiar la movilidad de contaminantes en las balsas y su transferencia hacia el estuario, así como la presencia de algunos elementos de interés que podrían hacer potencialmente viable su futura valorización como un recurso.

A continuación se muestran los principales resultados obtenidos hasta el momento, parte de los cuales han sido reciente sometidos a evaluación internacional y publicados en revistas especializadas. Las referencias de estas publicaciones son las siguientes:

- F. Macías, C.R. Cánovas, P. Cruz-Hernández, S. Carrero, M.P. Asta, J.M. Nieto y R. Pérez-López (2017). An anomalous metal-rich phosphogypsum: characterization and classification according to international regulations. *Journal of Hazardous Materials*, 331 (2017) 99-108. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.02.015>
- C.R. Cánovas, R. Pérez-López, F. Macías, S. Chapron, J.M. Nieto, S. Pellet-Rostaing (2017). Exploration of fertilizer industry wastes as potential source of critical raw materials. *Journal of Cleaner Production*, 143, 497-505. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.12.083>

#### **3.2. Caracterización y clasificación de los fosfoyesos de Huelva según las normativas europea y norteamericana de residuos**

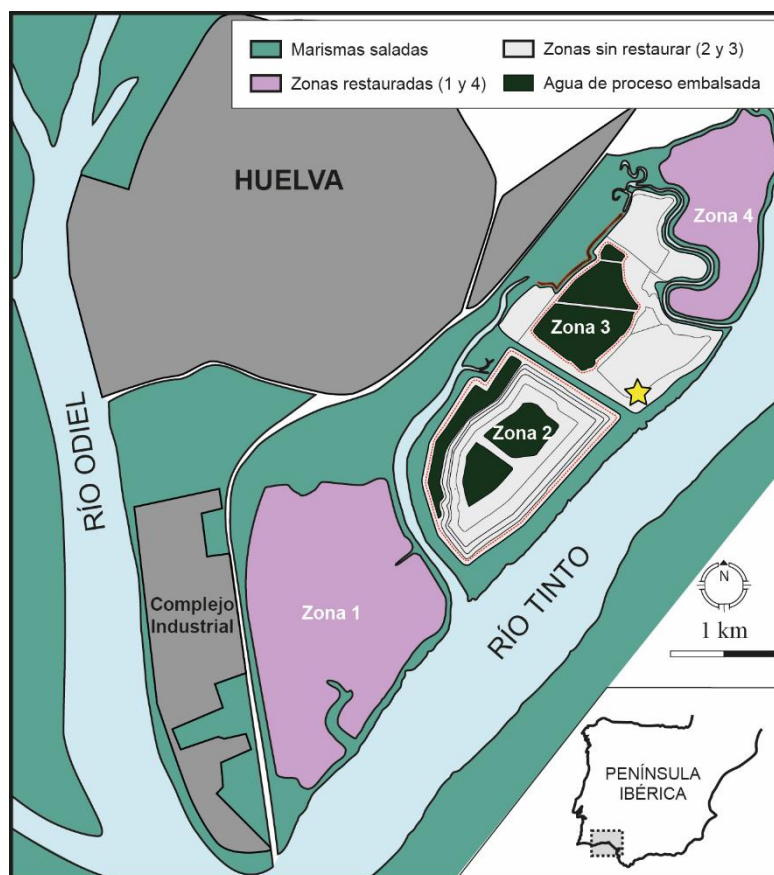
Para mantener los actuales niveles de producción agrícola en el mundo es básica la obtención de fertilizantes fosfatados. Éstos son elaborados a partir de ácido fosfórico, el cual se obtiene por la digestión de rocas fosfóricas con ácido sulfúrico. Este proceso conlleva la generación de un sub-producto residual: el fosfoyeso. Por cada tonelada de ácido fosfórico se generan 5 toneladas de fosfoyeso, cuya producción anual se estima en alrededor de 280 millones de toneladas al año (Tayibiet al.,2009).

La composición química del fosfoyeso depende de la roca fosfórica usada, de la pureza del ácido utilizado y del comportamiento de las impurezas contenidas en ambos durante el proceso (Lottermoser, 2010). Este residuo es fundamentalmente yeso, pero contiene

ácido fosfórico, sulfúrico, fluorhídrico, metales y metaloides tóxicos (As, Cd, Cr, Cu, Zn, etc.), además de los radionúclidos U o Th, siendo dominante uno u otro en función del origen de la mena (Otero et al., 2005). Debido a estas impurezas, solo el 15% del fosfoyeso mundial se recicla, el resto se deposita en grandes balsas cercanas a la planta. Sin embargo, a pesar del alto contenido en contaminantes, no hay regulaciones específicas para gestionar este tipo de residuos, no suelen utilizarse test de lixiviación normalizados para su clasificación, y no se conoce correctamente su comportamiento ante posibles agentes meteorizantes.

Por los motivos anteriormente expuestos, se están aplicando al fosfoyeso de Huelva los tests de lixiviación propuestos por las normativas europea (EN 12457-2, 2002) y norteamericana (US EPA, 1998) para la gestión y clasificación de residuos. Los resultados obtenidos se han comparado con otros residuos a nivel mundial y con el único caso publicado que aplica los mismos tests de lixiviación, el depósito gigante de Mulberry (Florida, US).

En las balsas de fosfoyeso de Huelva hay almacenadas unas 100 Mt de este residuo subdivididas en 4 zonas (Fig. 30). Las zonas 1 y 4 están actualmente restauradas mediante cubiertas secas, mientras que las zonas 2 y 3 siguen expuestas. En todas las zonas existen descargas de aguas contaminadas a pesar de la restauración (Pérez-López et al., 2016). Existen dos circunstancias excepcionales en las balsas de Huelva que la diferencian del resto de la mayoría de casos conocidos: 1) el fosfoyeso fue depositado sobre la marisma del estuario del Río Tinto sin ningún tipo de aislamiento, y 2) está localizado sobre el prisma mareal del estuario. Según el perfil redox observado, la parte superficial de los fosfoyesos de Huelva está sometida a meteorización por agua de lluvia en condiciones oxidantes (al menos en las zonas 2 y 3), mientras que la parte más profunda está sometida a condiciones reductoras por el contacto directo con el suelo de la marisma.



**Figura 30.-** Mapa de localización de la balsa de fosfoyesos y del sondeo realizado en la Zona 3.

### 3.2.1. Materiales y métodos utilizados en este estudio

Las muestras de fosfoyeso fueron obtenidas mediante un sondeo en la zona 3 (Fig. 30). Las muestras superficiales corresponden a la zona no saturada de la balsa, y el resto a la zona saturada. La muestra más profunda representa el contacto directo entre el residuo y el suelo de la marisma. La composición química de todas las muestras se obtuvo mediante digestión con agua-regia. A continuación, se describen los protocolos de lixiviación utilizados para este estudio.

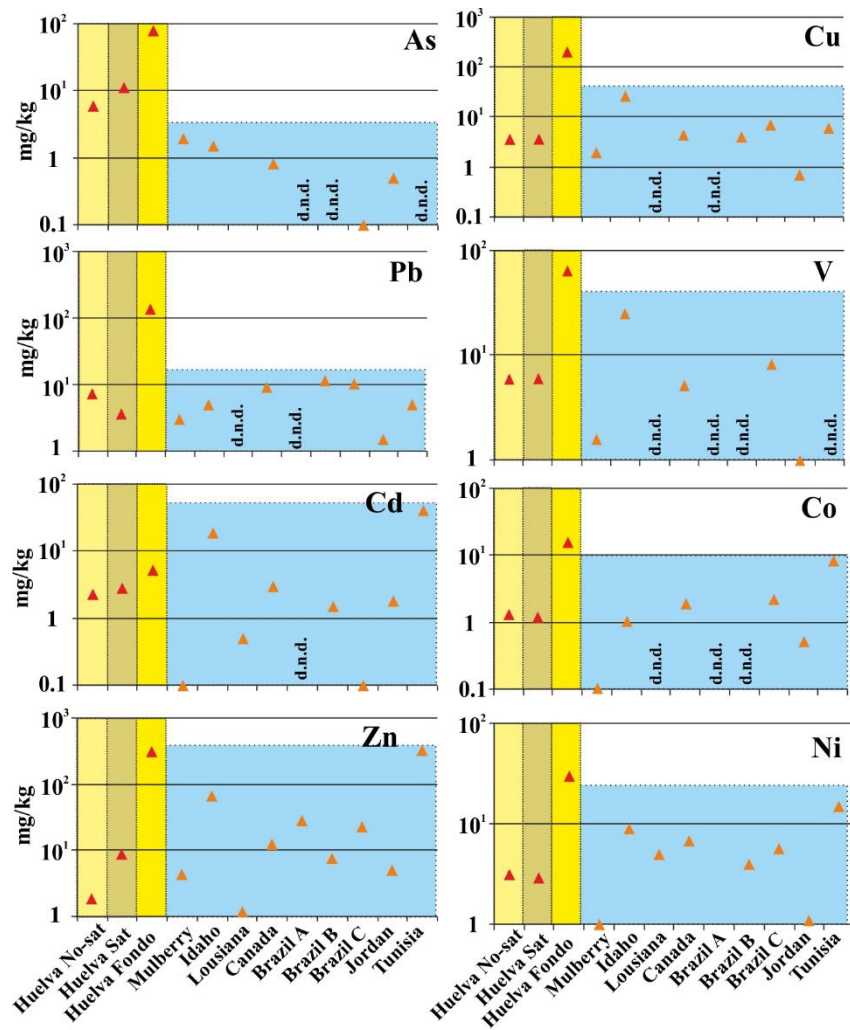
El test de lixiviación EN 12457-2 de la UE (EN 12457-2, 2002) evalúa la idoneidad de un residuo para ser aceptado en diferentes tipos de vertederos. Los resultados son comparados con valores límite establecidos por la UE (EC Decision, 2003) para aceptar el residuo en vertederos de residuos inertes, no-peligrosos o peligrosos. El test utiliza agua destilada, con lo que nos permite estimar la potencial liberación de contaminantes por agua de lluvia. El test de lixiviación TCLP, método 1311 adoptado por la EPA de los EEUU (US EPA, 1998) clasifica residuos en peligrosos o no-peligrosos, e identifica si un residuo debe ser tratado previo a su depósito en vertedero a partir de los límites

“*universal treatmentstandard*” (UTS) (US EPA, 2017). El test utiliza un ácido orgánico (ácido acético), simulando el ambiente que actualmente encontramos en el fondo de los depósitos, donde contactan el fosfoyeso y los suelos de marismas ricos en materia orgánica.

Con objeto de poner en contexto los resultados obtenidos, la composición química del fosfoyeso de Huelva ha sido comparada con otros fosfoyesos localizados en EEUU (Mostary, 2011; Luther et al., 1993; Carbonell-Barrachina et al., 2002); Brasil (Oliveira et al., 2012; da Conceicao&Bonotto, 2006); Canadá (Rutherford et al., 1995); Túnez (Choura et al., 2015) y Jordán (Abed et al., 2008). Además, la existencia de datos disponibles de lixiviación mediante los tests EN 12457-2 y TCLP en Mulberry (EEUU) (Mostary, 2011) nos permite una comparación de la movilidad de contaminantes entre los diferentes fosfoyesos. Este depósito de fosfoyeso es uno de los 25 depósitos gigantes (60 m de altura, 2 km<sup>2</sup> de extensión) localizados en Florida, donde se genera hasta el 40% del fosfoyeso mundial.

### **3.2.2. Resultados obtenidos y discusión**

El depósito de fosfoyeso de Huelva actúa como un acuífero antropogénico, con una zona no saturada (de 0 a 2 m) y otra zona saturada (de 2 m hasta el contacto con la marisma); esta última está sometida a un fuerte ambiente reductor, especialmente en el fondo por el contacto con la marisma. Esta característica genera un gradiente químico en profundidad, que puede afectar a la movilidad de los contaminantes. Como se puede observar en la figura 30, los elementos analizados alcanzan su mayor concentración en el fondo, esto se debe a procesos de sulfato reducción que favorecen la precipitación de sulfuros.



**Figura 31.** Contenido de contaminantes en el perfil del fosfoyeso de Huelva - zona no saturada, zona saturada y suelo de marisma - y comparación con otras balsas del mundo.

La composición química de estas zonas identificadas en profundidad en el fosfoyeso de Huelva ha sido comparada con otros fosfoyesos del mundo (Fig. 31). Como se puede observar las zonas no-saturada y saturada del fosfoyeso de Huelva presentan el mismo rango de concentración para la mayoría de los elementos analizados; a excepción del fondo de la balsa de Huelva donde hay un enriquecimiento en Cu, Pb, V, Co y Ni (además de Fe, Sb, Mn y Cr, no mostrados en la figura). Sin embargo, la característica más llamativa es la elevada concentración de As en todo el perfil de meteorización, con uno o dos órdenes de magnitud mayor que el resto de fosfoyesos del mundo. El origen más probable de esta anómala concentración de As en el fosfoyeso de Huelva puede estar relacionado con la calidad del ácido sulfúrico utilizado en el proceso industrial, que se obtenía fundamentalmente de la tostación de pirita (Sáinz, 2005). Esta pirita podía

alcanzar valores superiores al 0.4% en As, que pudieron ser transferidos al fosfoyeso durante el ataque ácido de la roca fosfórica.

Teniendo en cuenta la anómala concentración de As en todo el perfil y las altas concentraciones de metales y metaloides en el fondo en comparación con otros fosfoyesos a nivel mundial, es necesario realizar una clasificación de su peligrosidad. La Tabla 1 muestra los límites establecidos por la normativa europea para depósito de residuos en vertederos (EC Decision, 2003) y los resultados del test de lixiviación EN 12457-2 aplicado a los fosfoyesos de Huelva y Mulberry.

**Tabla 1.** Comparación de los resultados de los test de lixiviación con límites establecidos por la normativa europea<sup>1</sup> y estadounidense<sup>2</sup> para depósito de residuos en vertederos (l.d: límite de detección; n.e: valor no establecido en normativa; d.n.d: dato no disponible). Los límites de detección son 0.2 µg/L para todos los elementos.

	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Zn
<b>Vertederos<sup>1</sup>: (mg/kg)</b>											
Inertes	0.5	20	0.04	0.5	2	0.5	0.4	0.5	0.06	0.1	4
No-peligrosos	2	100	1	10	50	10	10	10	0.7	0.5	50
Peligrosos	25	300	5	70	100	30	40	50	5	7	200
Huelva No-sat	0.06	0.19	0.12	l.d	0.04	0.05	0.1	0.02	l.d	0.07	0.32
Huelva Sat	4.27	0.3	0.37	0.31	1.07	0.02	0.43	0.14	0.04	0.02	4.73
Huelva Fondo	6.76	0.23	1.78	0.03	1.78	0.18	1.06	0.01	0.05	0.05	24.7
Mulberry	l.d	0.8	l.d	l.d.	2.4	1	0.4	l.d	l.d	l.d	3.6
<b>Límites<sup>2</sup>: (mg/L)</b>											
TCLP	5	100	1	5	n.e	n.e	n.e	5	n.e	1	n.e
UTS	5	21	0.11	0.6	n.e	n.e	11	0.75	1.15	5.7	4.3
Huelva No-sat	0.004	0.026	0.009	l.d	-	-	0.011	0.003	l.d	0.004	0.023
Huelva Sat	0.215	0.034	0.021	0.006	-	-	0.027	0.005	0.002	l.d	0.219
Huelva Fondo	0.4	0.03	0.127	0.008	-	-	0.068	0.008	0.004	0.004	1.591
Mulberry	l.d	0.11	l.d	0.03	-	-	0.03	l.d	l.d	l.d	0.14

De acuerdo a estos resultados la zona no-saturada de Huelva debe considerarse como no peligrosa ya que el Cd excede los límites para vertederos de residuos inertes. En cuanto a la zona saturada, la alta concentración de As lixiviado implica que debe considerarse como material peligroso, al igual que el fosfoyeso depositado en el fondo debido a la liberación de As y Cd. Por lo tanto, este material debería depositarse en un vertedero de tales características o estabilizarse para ser depositado en un vertedero de categoría inferior.

Por otro lado, el residuo de Mulberry se consideraría como no peligroso por la liberación de Cu, Mo, Ni y Zn (Tabla 1). A diferencia de Huelva, As y Cd están por debajo del límite de detección en Mulberry. Respecto a la normativa de EEUU tanto el fosfoyeso de

Huelva como el de Mulberry se clasificarían como no peligrosos pues ningún límite TCLP es superado. En el caso de Mulberry tampoco se supera ningún límite UTS, sin embargo; el fosfoyeso depositado en el fondo de la balsa de Huelva supera el límite UTS para Cd, con lo que debería ser tratado previamente al depósito en vertedero según las normativas de EEUU. La mayoría de los elementos considerados por el test TCLP, principalmente los más tóxicos (As, Cd o Pb) se encuentran por debajo del límite de detección en Mulberry, sin embargo, son liberados de forma significativa en Huelva. Estas discrepancias entre normativas para la clasificación de residuos sugieren la necesidad de generar nuevos protocolos de evaluación para poder caracterizar y clasificar correctamente estos residuos.

### **3.2.3. Conclusiones preliminares obtenidas hasta el momento**

Según estos resultados el fosfoyeso de Huelva situado en el fondo de la balsa presenta enriquecimiento en metales y metaloides comparado con otros fosfoyesos del mundo. Este enriquecimiento puede deberse a la falta de impermeabilización original entre el residuo depositado y el suelo de la marisma, que favorece los procesos de sulfato-reducción. Sin embargo, lo más destacable es la elevada concentración de As encontrada en todo el perfil, entre uno y dos órdenes de magnitud mayor que los datos bibliográficos consultados. Esto puede ser atribuido a la calidad del ácido sulfúrico utilizado. La movilidad de As y Cd hacen que el fosfoyeso de Huelva se clasifique como peligroso según las normativas de la UE, lo cual implicaría su almacenamiento en este tipo de vertederos. Para las normativas de EEUU sería no peligroso, aunque el fosfoyeso acumulado en el fondo debería ser tratado previamente a su depósito en vertedero. Para confirmar los resultados preliminares obtenidos se pretende realizar un estudio más exhaustivo de las balsas de fosfoyeso de Huelva.

### **3.3. Presencia en los fosfoyesos de metales de interés y posibilidades de valorización**

La presencia de algunas impurezas en el fosfoyeso (metales, metaloides y radionucleidos) limita drásticamente la reutilización de estos subproductos, de tal modo que suelen depositarse como residuos en balsas cercanas a la planta industrial. Sin embargo, estos residuos pueden contener elevadas concentraciones de elementos de

interés económico (Binnemans et al. 2013) cuya recuperación podría convertir este residuo en materia prima y ayudar a compensar los gastos generados en su gestión.

En este sentido, Europa afronta el reto del agotamiento progresivo de sus recursos minerales debido a la intensa explotación sufrida a lo largo de años. Aunque las materias primas son indispensables para la economía de la Unión Europea, su disponibilidad está en peligro por el aumento en la demanda a nivel mundial. El panel de expertos en materias primas identifica un grupo de materias primas críticas o ‘CriticalRawMaterials’ (elementos de las tierras raras, Sb, Be, Co, Ga, Ge, Mg, In, Nb, Ta y elementos de los platinoides) que poseen un elevado valor económico por sus aplicaciones industriales y tecnológicas pero que presentan un alto riesgo de suministro para la economía de la UE (EC, 2014).

Los expertos advierten que otras materias primas, como Cr, V, Ni, Zn, Mn, Al, Fe, Mo, Re o Se, que actualmente no están en un riesgo crítico, podrían estarlo a corto plazo si cambian las variables que controlan su suministro. Los mayores productores de estos ‘CriticalRawMaterials’ se encuentran fuera de la UE, especialmente China, y esta dependencia no hará más que aumentar en el futuro, ya que las necesidades de materias primas están llamadas a crecer bajo el efecto de las tecnologías emergentes.

Por consiguiente, la Unión Europea recomienda la investigación de nuevas fuentes de recursos minerales y el desarrollo de técnicas eficientes de aprovechamiento. Una de las fuentes más prometedoras de materias primas es la valorización de residuos. La obtención de materias primas a partir de residuos reduce la presión sobre la demanda de estas materias, el volumen de residuos generado y el consumo energético derivados de las actividades de extracción y procesado del mineral. En este sentido, se está estudiando la posibilidad de usar el fosfoyeso de Huelva como una fuente de elementos de interés económico, estimando las reservas disponibles y analizando los pros y contras de esta fuente potencial.

### **3.3.1. Materiales y métodos utilizados en este estudio**

Durante varios muestreos se recogieron muestras superficiales y en profundidad de fosfoyeso (n=49) debido a la heterogeneidad química del material (Desviación estándar relativa promedio de 81%). Las muestras se secaron en el laboratorio (30°C), se molieron y preservaron en botes esterilizados hasta su análisis. Se determinó la



composición total de las muestras mediante ICP-AES e ICP-MS tras digestión con agua regia; se añadieron 10 mL de agua regia ( $12 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl y  $15.8 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$  en una relación 3:1) a 1 g de muestra en reactores de Teflón. La digestión tuvo lugar durante 20h en una campana extractora a temperatura ambiente y posteriormente durante 1 h a  $100^\circ\text{C}$  hasta la completa disolución de la muestra. Por otra parte, la extracción de los diferentes metales de interés económico (tierras raras, B, Be, Co, Cr, Cu, Ga, Ge, Mo, Ni, Nb, Se, Sc, Sb, Ta, U y Zn) se realizó mediante ensayos de lixiviación con ácidos comerciales en una relación sólido:líquido 1:20 a temperatura ambiente.

Se han estimado las reservas de elementos de interés económico en la balsa de fosfoyesos de Huelva a partir de las concentraciones medias de cada elemento y la cantidad de fosfoyesos depositada (100 Mt). El valor de mercado de estas reservas se calculó a partir del precio establecido por la U.S Geological Survey (USGS, 2016) y el London Exchange Metal Market (LME, 2016).

### 3.3.2. Resultados obtenidos y discusión

La tabla 2 muestra la abundancia de elementos de interés económico en los fosfoyesos de Huelva. La materia prima crítica más abundante es el B (contenido medio de 304 mg/kg), seguido de las tierras raras ligeras (LREE, La-Sm; 160 mg/kg) y pesadas (HREE, Eu-Lu e Y; 123 mg/kg). Menores cantidades de otras materias primas críticas como Cr (14 mg/kg), Co (11 mg/kg), Sb (0.38 mg/kg), Sb (0.22 mg/kg) o Nb (0.18 mg/kg) fueron encontradas en el fosfoyeso. Este residuo también alberga concentraciones significativas de otros elementos de interés económico como el Zn (156 mg/kg), U (18 mg/kg), V (13 mg/kg) y Cu (11 mg/kg). El contenido medio en otros elementos de interés económico como Ni, Sc, Ga, Ge o Ta es inferior a 10 mg/kg en el fosfoyeso.

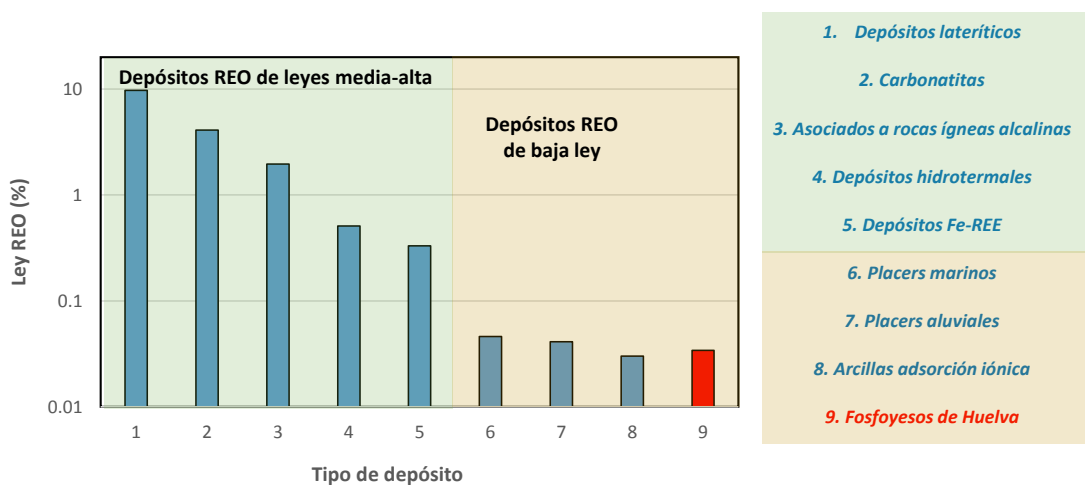
	<b>Concentración</b>	<b>Precio</b>	<b>Reservas estimadas</b>	<b>Valor estimado</b>
	<i>mg/kg</i>	<i>USD/kg</i>	<i>ton</i>	<i>Millones USD</i>
			100 Mt	8721
<b>MPC</b>				
B	304	4.6	30425	12
LREE	160	35	16005	584
HREE	123	206	12297	1116
Cr	14	17	1374	24
Co	11	28	109	3.0
Sb	0.38	8.4	38	0.32
Be	0.22	508	22	11
Nb	0.12	42	13	0.53
<b>OEI</b>				
Zn	159	1.4	15897	23
U	18	61	1807	111
V	13	8.8	1278	11
Cu	11	4.9	1126	5.5
Se	4.1	53	518	27
Ni	5.2	8.6	405	3.5
Sc	3.2	15000	316	4738
Ga	1.5	197	151	30
Ge	1.1	1906	104	198
Mo	0.82	18	82	1.5
Ta	0.45	320	45	14

**Tabla 2.-** Reservas estimadas (toneladas) y valor estimado (millones USD) de materias primas críticas (MPC) y otros elementos de interés económico (OEI) en el fosfoyeso de Huelva.

La viabilidad económica de una explotación depende principalmente de la ley del elemento de interés en el mineral. Si consideremos un valor medio de 283 mg/kg de tierras raras en el fosfoyeso, obtendríamos una ley de 0.034% de óxidos de tierras raras (REO). Comparando este valor con aquellos comúnmente encontrados en depósitos convencionales como carbonatitas, depósitos asociados con rocas ígneas alcalinas o depósitos lateríticos, estaría uno o dos órdenes de magnitud por debajo (Fig. 32) de dichos valores (0.33-9.7%). Sin embargo, si consideramos los valores de depósitos de baja ley actualmente explotados como yacimientos de tipo placer, estos valores serían comparables a los encontrados en el fosfoyeso.

El contenido en otros elementos también se encontraría en niveles inferiores a los observados en depósitos convencionales. Por ejemplo, la ley de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el fosfoyeso sería del 0.1%, un valor considerablemente inferior al encontrado en depósitos de

colemanita y ulexita (20-45%; Kistler y Helvacı, 1994). En el caso del Cr, la ley en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  es del 0.002%, muy inferior a los valores encontrados en depósitos de cromita (45%; Mosier et al., 2012). Por tanto, los elementos contenidos en el fosfoyeso de Huelva se encuentran en uno o varios órdenes de magnitud por debajo de los depósitos actualmente explotados. Sin embargo, el largo periodo de actividad industrial en Huelva ha causado la acumulación de un gran volumen de residuos (alrededor de 100 Mt) que podrían recuperarse si se desarrollan métodos de extracción efectivos. Esta posibilidad es especialmente interesante para países con escasez de depósitos minerales de estos elementos, como es el caso de España.

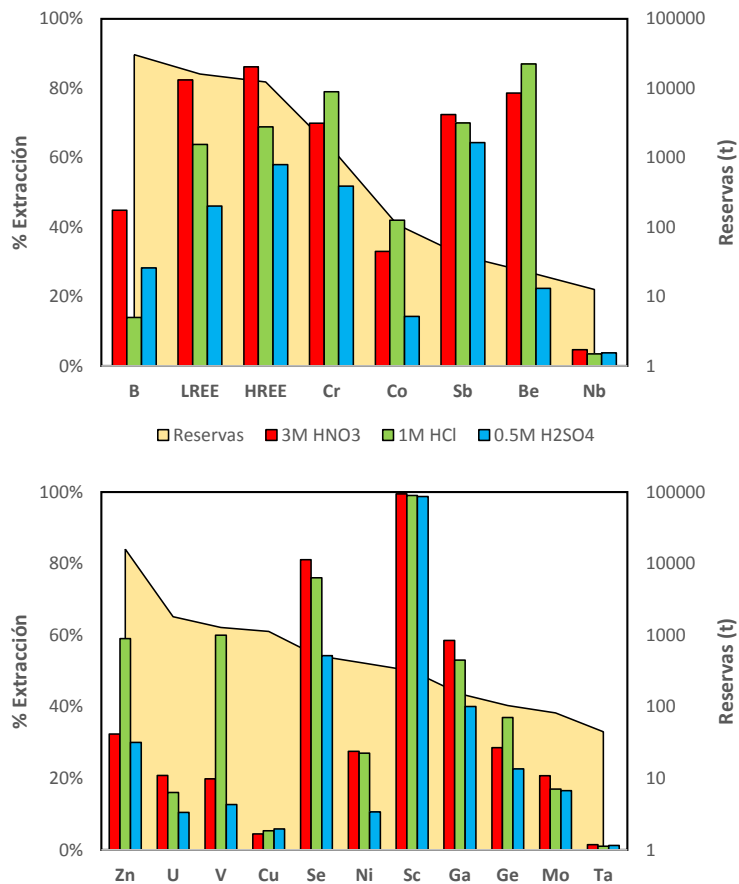


**Figura 32.-** Comparación de la ley en óxidos de tierras raras (REO) en el fosfoyeso de Huelva con los depósitos convencionales comúnmente explotados. A partir de datos de BGS (2011).

La tabla 2 muestra las reservas estimadas de los elementos de interés económico y su valor teórico en el mercado. El fosfoyeso de Huelva constituye una gran reserva de elementos de interés económico; alrededor de 30400 t de B, 16000 de tierras raras ligeras y Zn, 12000 t de tierras raras pesadas, 1800 t de U, 1400 t de Cr, 1300 t de V y cantidades inferiores de otros elementos como Cu, Ni, Sc and Ga se acumulan en los fosfoyesos. Estas reservas tienen un indudable interés económico; su valor teórico de acuerdo al precio actual en el mercado es de alrededor de 8721 millones USD. A pesar de estar en bajas concentraciones, las reservas de Sc son las más valoradas (i.e. 4738 millones USD) debido al alto precio del Sc en el mercado (15000 USD/kg, Tabla 2). Otros elementos cuya explotación podría ser rentable son las tierras raras con un valor aproximado de 1116 y 584 millones USD, Ge (198 millones USD) y U (111 millones

USD). El resto de elementos de interés económico posee un valor que no excede de los 30 millones USD.

Sin embargo, esta valoración está basada en los precios actuales de mercado, asumiendo un producto final de elevada pureza y una recuperación total de los elementos contenidos en el fosfoyeso. Ambas condiciones son actualmente difíciles de alcanzar en un proceso industrial. La figura 33 muestra los porcentajes de recuperación de los elementos de interés económico contenidos en el fosfoyeso mediante ácidos comerciales.



**Figura 33.-** Comparación en la eficiencia de extracción de los diferentes elementos de interés económico en el fosfoyeso de Huelva usando diferentes ácidos comerciales.

La lixiviación con  $\text{HNO}_3$  3M obtuvo una eficiencia del 70-99% para tierras raras, Cr, Sb, Be, Se y Sc, y valores inferiores al 60% para el resto de elementos. La lixiviación con  $\text{HCl}$  1M fue menos eficiente, especialmente para tierras raras (65-70%), mientras la menor eficiencia fue obtenida usando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M con una recuperación del 50-60%

para tierras raras, Sb, Cr y Se. Lo más destacable es la elevada eficiencia en la lixiviación de Sc (alrededor del 100%) independientemente del ácido usado.

Sin embargo, una vez en solución, los elementos de interés han de ser concentrados y separados selectivamente para obtener un producto de elevada pureza que cumpla los requerimientos del mercado. Este último aspecto es crítico en el proceso de valorización de los fosfoyesos, tal y como resaltó Kulczycka et al. (2016) en una planta de fertilizantes en Polonia donde se probó la recuperación de tierras raras a partir de la lixiviación con  $H_2SO_4$  y concentración posterior. Sin embargo, la baja pureza del concentrado resultó en un bajo precio de venta, a pesar de lo cual, resultó ser una actividad rentable. Sin embargo, la fuerte inversión inicial y las fluctuaciones en el precio de las tierras raras evitaron la comercialización del producto.

En los últimos años la investigación en métodos selectivos de separación de elementos de interés económico y procesos de refinado en la industria fertilizante ha sido intensa, especialmente para U y REE (e.g. Mayyas et al., 2014; Rollat, 2016). Sin embargo, menos atención han recibido otros elementos contenidos en el fosfoyeso (e.g. Sc, Ga, Ge, B, Cr o Mo), aunque si se han desarrollado métodos de extracción y purificación en otras matrices que podrían ser aplicadas de manera exitosa a los fosfoyesos a corto plazo.

### **3.3.3. Conclusiones preliminares obtenidas hasta el momento**

Este estudio resalta la existencia de reservas de elementos de interés económico en fosfoyesos generados por la industria fertilizante que podrían ser explotadas. Alrededor de 30400 t de B, 28000 t de tierras raras, 16000 t de Zn, 1800 t de U, 1400 t de Cr, 1300 t de V y cantidades inferiores de otros elementos de interés económico (Cu, Ni, Sc, Ga, etc.) están contenidos en los fosfoyesos de Huelva. El elevado precio de elementos como Sc, las tierras raras o el U podría fomentar la valorización de este tipo de residuos. La recuperación de estos elementos es técnicamente factible debido al avance en los métodos selectivos de recuperación en los últimos años. Sin embargo, aún se requieren avances en los procesos de refinado para conseguir un producto con la pureza requerida por el mercado. Este aspecto es crítico dado que controla el precio de mercado, y por tanto la viabilidad del proceso de valorización.

#### 4. REFERENCIAS

- Abed, A.M. Sadaqah, R. Kuisi, M.A. (2008) Uranium and Potentially Toxic Metals During the Mining, Beneficiation, and Processing of Phosphorite and their Effects on Ground Water in Jordan, *Mine Water and Environment* 27, 171-182.
- BGS 2011. Rare Earth Elements Profile. British Geological Survey 54p. <https://www.bgs.ac.uk/downloads/start.cfm?id=1638>
- Binnemans, K., Jones, P.T., Blanpain, B., Van Gerven, T., Yang, Y., Walton, A., Buchert, M. (2013). Recycling of rare earths: a critical review. *Journal of Cleaner Production* 51, 1-22.
- Carbonell-Barrachina, A. DeLaune, R.D. Jugsujinda, A. (2002) Phosphogypsum chemistry under highly anoxic conditions, *Waste Management* 22, 657–665.
- Choura, M. Keskes, M. Cherif, F. Rouis, J. (20015). Study of The Mechanical Strength and Leaching Behavior of Phosphogypsum in a Sulfur in Matrix, *Jacobs Journal of Civil Engineering* 1, 001.
- da Conceicao, F.T. Bonotto, D.M. (2006) Radionuclides, heavy metals and fluorine incidence at Tapira phosphate rocks, Brazil, and their industrial (by) products. *Environmental Pollution* 139, 232-243.
- EC Decision 2003/33/CE, Council Decision of 19 December 2002 establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 of an Annex II to Directive 1999/31/EC, Official Journal L 011, 16/01/2003 pp. 0027–0049.
- EN 12457-2, Characterization of Waste, Compliance Test for Leaching of Granular Wastes Materials and Sludges, Part 2: One Stage Batch Test at a Liquid to Solid Ratio of 10 l kg<sup>-1</sup> for Materials with Particle Size Below 4 mm (without or with Size Reduction), European Committee of Standardization, CEN/TC 292, 12/02/2002 p. 28.
- European Commission, (2014). Critical Raw Materials for the EU. European Commission, Brussels, Belgium. [http://ec.europa.eu/growth/sectors/rawmaterials/specific-interest/critical/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/growth/sectors/rawmaterials/specific-interest/critical/index_en.htm).
- Kistler, R.B. y Helvacı, C. (1994). Boron and borates. En: Carr, D.D. (Ed.), *Industrial Minerals and Rocks*, sixth ed. Soc. Min. Eng. Inc., Littleton, CO, pp. 171-184.
- 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 WIZOW chemical plant (Poland). *Journal of Cleaner Production* 113, 345-354
- LME (2016). London Metal Exchange Official Prices for Metal Global Market. <https://lme.com/pricing-and-data/lmelive/>
- Lottermoser, B.G. (2010). *Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts*, third ed., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- Luther, S.M. Dudas, M.J. Rutherford, P.M. (1993) Radioactivity and chemical characteristics of Alberta phosphogypsum, *Water Air & Soil Pollution* 69, 277-290.

- Mayyas, M., Al-Harashsheh, M., Wei, X.Y. (2014). Solid phase extractive preconcentration of Uranium from Jordanian phosphoric acid using 2-hydroxy-4-aminotriazine-anchored activated carbon. *Hydrometallurgy* 149, 41-49.
- Mosier, D.L., Singer, D.A., Moring, B.C., Galloway, J.P. (2012). Podiform Chromite Deposits-database and Grade and Tonnage Models: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2012-5157, 45 p. and database.
- Mostary, S. (2011) Trace metals leachability characterization of phosphogypsum. University of Florida. [http://ufdcimages.uflib.ufl.edu/UF/E0/04/30/79/00001/mostary\\_s.pdf](http://ufdcimages.uflib.ufl.edu/UF/E0/04/30/79/00001/mostary_s.pdf) (last accessed 30.01.2017)
- Oliveira, M.L.S. Ward, C.R. Izquierdo, M. Sampaio, C.H. de Brum, I.A.S. Kautzmann, R.M. Sabedot, S.C. Querol, X. Silva, L.F.O. (2012) Chemical composition and minerals in pyrite ash of an abandoned sulphuric acid production plant, *Science of the Total Environment* 430, 34-47.
- Otero, N. Vitória, L. Soler, A., Canals, Á. (2005) Fertilizer characterization: Major, Trace and Rare Earth Elements, *Applied Geochemistry* 20, 1473-1488.
- 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.
- Rollat, A. (2016). Recovery of rare earths from wet-process phosphoric acid, the Solvay experience. *Procedia Engineering* 138, 273-280.
- Rutherford, P.M. Dudas, M.J. Arocena, J.M. (1995). Radioactivity and elemental composition of phosphogypsum produced from three phosphate rock sources, *Waste Management Resources* 13, 407-423.
- Sáinz, A. (2005) El SO<sub>2</sub> en Huelva: la historia de una contaminación. Consejería de Medio Ambiente, Dirección general de Prevención y Calidad Ambiental, 182 pp.
- 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.
- US EPA (US Environmental Protection Agency), Land Disposal Restrictions, Rules and Regulations, <http://www.epa.gov/osw/hazard/tsd/ldr/regs.htm> (last accessed 30.01.2017).
- US EPA (US Environmental Protection Agency), Applicability of the Toxicity Characteristic Leaching Procedure to Mineral Processing Wastes, United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, April 1998, p. 28.
- USGS (2016). Mineral Commodity Summaries 2016. U.S. Geological Survey, 2016, Mineral Commodity Summaries 2016. U.S. Geological Survey, 202 p.

**Huelva 19 de Abril de 2017**

**Fdo. Dr. José Borrego Flores**  
**Director del Comité de Expertos**