

REFERENCIAS

- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). Climate Change 2014: Mitigation on Climate Change. Disponible en < <http://mitigation2014.org/report> >
Disponible en Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT). Proyecto ADRESE <<http://www.adrese.com/acceso-a-los-mapas/mapa-zona-peninsula.html>>
- Fenercom. Guía técnica de la Energía Solar Termoeléctrica. Madrid, 2012 (pág.100).
Disponible en PROTERMOSOLAR <<http://www.protermosolar.com/>>
- Trieb, F., Fichter, T., Moser, M. (2013). Concentrating solar power in a sustainable future electricity mix. *Sustain Sci*, 9:47-60.
- Grippio, M., Hayse, W.J., O'Connor, L.B. (2014). Solar Energy Development and Aquatic Ecosystems in the Southwestern United States: Potential Impacts, Mitigation, and Research Needs. *Environmental Management*, 55:244-256.
- Field, J.P., Belnap, J., Breshears, D.D., Neff, J.C., Okin, G.S., Whicker, J.J., Painter, T.H., Ravi, S., Reheis, M.C., Reynolds, R.L. (2010). The ecology of dust. *Front Ecol Environ*, 8: 423-430
- Colmenar-Santos, A., Borge-Diez, D., Pérez, C., Castr-Gil, M. (2014). Water consumption in solar parabolic trough plants: review and analysis of the southern Spain case. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 34: 565-577
- Lovich, J.E., Ennen, J.R., (2011). Wildlife Conservation and Solar Energy Development in the Desert Southwest, United States. *BioScience*, 61:982-992.
- Turney, D., Fthenakis, V., (2011). Environmental impacts from the installation and operation of large-scale solar power plants. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15: 3261-3270

EVALUACIÓN DEL POTENCIAL CONTAMINANTE DE LOS LIXIVIADOS DE LA Balsa DE FOSFOYESOS SOBRE LA RÍA DE HUELVA

Rafael Pérez-López ⁽¹⁾, Francisco Macías ⁽¹⁾, Carlos Ruiz Cánovas ⁽¹⁾,
Aguasanta Miguel Sarmiento ⁽²⁾

⁽¹⁾ Departamento de Geología, Universidad de Huelva, Campus 'El Carmen', 21071, Huelva, España.
Email: rafael.perez@dgeo.uhu.es; francisco.macias@dgeo.uhu.es; carlos.ruiz@dgeo.uhu.es

⁽²⁾ Departamento de Geodinámica y Paleontología, Universidad de Huelva, Campus 'El Carmen',
21071, Huelva, España. Email: aguasanta.miguel@dgeo.uhu.es

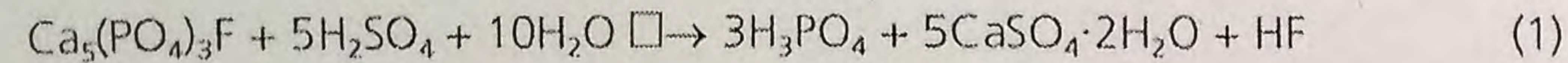
RESUMEN

Este trabajo informa sobre el potencial de contaminación de la balsa de fosfoyesos procedente de la industria de fertilizantes a la Ría de Huelva. En la pila residual, el agua intersticial ácida y cargada de contaminantes fluye hasta alcanzar el borde de la balsa, emergiendo como pequeños cursos superficiales, conocidos como salidas de borde, que descargan directamente al estuario. El área de depósito está dividida en cuatro zonas; dos zonas descubiertas sin restauración y con un embalse de agua de proceso en superficie y dos zonas, a priori, ya restauradas. Las acciones preliminares de actuación y las previstas para el futuro priorizan la retirada del agua de proceso embalsada y la cubierta del residuo con un suelo artificial. Estas actuaciones presuponen que el agua de proceso embalsada es la que se infiltra a través del medio poroso hasta alcanzar los bordes y llegar al estuario. De acuerdo con esto, las zonas ya restauradas no producirían contaminación. Sin embargo, esta afirmación está lejos de la realidad. Un muestreo de salidas de borde llevado a cabo en el perímetro de las cuatro zonas de la balsa demuestra el elevado potencial de contaminación que tienen todas las áreas, incluido aquellas que se suponían restauradas. Estos resultados deberían conducir a un cambio radical de los planes futuros de restauración y mejorar las medidas de mitigación preliminares ya adoptadas.

Palabras clave: balsa de fosfoyesos, contaminantes, restauración, Estuario de Huelva.

1. INTRODUCCIÓN

La fabricación de ácido fosfórico para fertilizantes mediante digestión ácida de roca fosfatada con ácido sulfúrico produce grandes cantidades de yeso como subproducto, denominado fosfoyeso. La reacción global es la siguiente (Ec. 1):



El fosfoyeso contiene una pequeña fracción residual de ácidos libres procedentes del proceso industrial, principalmente ácido fosfórico, aunque también sulfúrico y fluorhídrico. El ácido fosfórico residual corresponde con parte del producto que no ha podido separarse en la fábrica para su comercialización. La roca fosfatada presenta contaminantes, tanto impurezas metálicas como radionucleidos, que se liberan durante el proceso industrial y se concentran en los productos de reacción (Rutherford et al., 1994).

En el SO de España (Figura 1), existe un complejo industrial de fertilizantes localizado en la ciudad de Huelva, en un estuario formado por la confluencia entre los ríos Tinto y Odiel, conocido como Ría de Huelva. La fábrica de fertilizantes procesaba anualmente 2 Mt de roca fosfatada y producía 2,5 Mt de fosfoyesos. Entre el 85 y 95% de la mayoría de las impurezas tóxicas, incluyendo uranio y torio, se transfieren desde la roca fosfatada al ácido fosfórico (Bolívar et al., 2009; Pérez-López et al., 2010). Así, el contenido en ácido fosfórico residual no separado en el fosfoyeso explica su carácter extremadamente ácido y la elevada carga de contaminantes móviles en este subproducto. Por otra parte, el radio se transfiere directamente al yeso por su afinidad con el calcio (Bolívar et al., 2009). Estas impurezas hacen que el fosfoyeso no tenga ningún valor comercial.

En Huelva, desde el comienzo de la actividad industrial en 1968 hasta 1997, alrededor de un 20% del fosfoyeso se vertía directamente sin control ni tratamiento al estuario del río Odiel, mientras que el 80% restante era transportado mediante agua de mar y depositado en balsas de decantación con una altura de hasta 10 m sobre las marismas saladas del sub-estuario del río Tinto. El área de depósito cubría una extensión total de 1200 ha sobre dominio público marítimo-terrestre concedido a la empresa desde el inicio de la actividad, a menos de 300 m del límite de la ciudad. El agua de mar con alta acidez y carga de contaminación, por la decantación del fosfoyeso, era vertida directamente al estuario también sin control ni tratamiento. Las descargas directas de fosfoyeso o de agua relacionada con el proceso industrial al Estuario de Huelva afectaron la calidad del agua y de los sedimentos (Bolívar et al., 2002).

Un cambio de legislación hizo que la empresa de fertilizantes en 1997 presentara un nuevo proyecto de gestión de residuos que evitara cualquier vertido directo a la ría, siguiendo la convención OSPAR (OSPAR, 2002, 2007). Ese proyecto incluía dos mejoras para minimizar los impactos sobre el estuario; por un lado, el apilamiento concentrado en una gran pila piramidal de fosfoyesos sobre una única parcela ya utilizada previamente, y por otro lado, la utilización de un

sistema cerrado de agua dulce, en lugar de agua salada, para el transporte y decantación del fosfoyeso. El sistema cerrado de circulación de aguas, conocidas como aguas de proceso, incluye un embalse para almacenar el agua en la zona central de la balsa y una serie de canales perimetrales que recogen todos los lixiviados procedentes de las pilas y lo incorporan al circuito cerrado. Estas mejoras causaron una reducción de la contaminación en el Estuario de Huelva (Villa et al., 2009).

Sin embargo, las balsas de fosfoyesos son una fuente de contaminación indirecta por el propio ácido fosfórico residual que ocupa el espacio intersticial del residuo. Estas soluciones ácidas están almacenadas en la balsa como en un acuífero confinado, diferenciándose una zona no saturada y una zona saturada con flujo de agua subterránea contaminada. La balsa se encuentra apoyada directamente sobre suelo desnudo de marisma sin ningún tipo de aislante, el cual actúa como una barrera impermeable que retiene el agua subterránea en profundidad y fuerza a moverse lateralmente. Cuando el flujo subterráneo alcanza el borde de la balsa, el agua contaminada brota formando pequeños cursos superficiales, conocidos como salidas de borde, que descargan su contaminación en el estuario (Pérez-López et al., 2015). En consecuencia, aunque las medidas adoptadas hayan disminuido la contaminación del estuario, la escorrentía procedente de las pilas de fosfoyesos sigue siendo un riesgo potencial a los receptores ecológicos. La planta de fertilizantes cesó el vertido sobre las marismas en Diciembre de 2010 por decisión de la Audiencia Nacional.

2. MARCO AMBIENTAL Y OBJETIVOS

La historia del depósito de fosfoyesos en las marismas del río Tinto, marcada por los cambios en la legislación ambiental, ha conducido a la existencia de cuatro grandes sub-zonas o módulos en la balsa de fosfoyeso (Figura 1). El estado actual de cada una de las zonas se describe a continuación:

- La Zona 1 es un sector de 450 ha con una altura de 2-3 m. Esta zona se clausuró y restauró en 1992 mediante la adición de una capa de suelo natural de 25 cm de espesor y cubierta vegetal sobre el fosfoyeso desnudo. No se aprecia directamente el residuo de fosfoyeso y no tiene restos de canales de conducción de residuos ni agua de proceso embalsada.
- La Zona 2 es un sector de 270 ha que corresponde a la gran pila piramidal de fosfoyesos de hasta 30 m construida a partir de 1997 con el cambio de legislación. Por tanto, esta zona ha estado activa hasta el cese del vertido. No presenta ningún tipo de restauración y está expuesta a meteorización. En ella, se observa un embalse central con agua de proceso y un conjunto de canales perimetrales para recoger los lixiviados ácidos. Según algunas directrices de recuperación de un informe del gobierno regional (Junta de Andalucía, 2009), aunque no se descartan

algunas salidas difusas y concentradas, estos canales recogen la mayor parte de las aguas de infiltración y, por tanto, la afección a los medios receptores es mínima.

- La Zona 3 es un sector de 180 ha con una altura de 8-12 m donde se depositó fosfoyeso hasta 1997. Desde entonces, esta zona ha estado sometida a meteorización y ninguna actuación de minimización de impacto ha sido aplicada, p.ej. cubiertas para prevenir la lixiviación. De hecho, numerosas salidas de borde que drenan la balsa y alcanzan el Estuario de Huelva han sido previamente caracterizadas en esta zona (Pérez-López et al., 2015). Esta área se utilizó a partir de 1997 para embalsar agua de proceso en un embalse central.
- La Zona 4 es un sector de 300 ha con una altura media de 8 m donde las labores de depósito de fosfoyeso también fueron anteriores a 1997. Esta zona ha sido restaurada recientemente y su recuperación consiste también en la adición de una cubierta sobre el fosfoyeso desnudo para evitar la meteorización. La cubierta es más compleja que la de la zona 1 y consiste en varias capas, que en orden ascendente, son: 1 m de escombros de construcción, 2 m de diferentes tipos de residuos industriales a priori inertes y 30-50 cm de suelo vegetal. Como en la zona 1, no se aprecia directamente el residuo de fosfoyeso y no tiene restos de canales de conducción de residuos ni agua de proceso embalsada.

La cantidad total de fosfoyeso en la balsa es de aproximadamente 100 Mt. La Audiencia Nacional Española dictaminó tras el cese del vertido un auto obligando a la empresa de fertilizantes a presentar un proyecto de regeneración ambiental de la marisma. Ese proyecto fue presentado en 2014 y se basa en la eliminación de los embalses de agua de proceso y la adición de una cubierta para enterrar el fosfoyeso de las zonas 2 y 3 desnudas, convirtiendo el área en una instalación captadora de aguas pluviales. Estas acciones siguen las directrices previas de restauración que priorizó el gobierno regional basadas en que la infiltración del agua de proceso de los embalses a través del medio poroso y su salida por los bordes de la balsa es la principal vía de dispersión de contaminantes al entorno estuarino (Junta de Andalucía, 2009). Se omite cualquier actuación sobre las zonas 1 y 4 ya que a priori han sido previamente restauradas ya que no tienen agua de proceso y han sido cubiertas por suelo natural, como se describe arriba.

Sin embargo, Pérez-López et al. (2015) recientemente trazó el proceso de meteorización de las balsas de fosfoyesos en la zona 3. El principal resultado contradice a las directrices previas, ya que no existe conexión química entre el agua de proceso embalsada y las salidas de borde que alcanzan el estuario, al menos para esta zona. Estas premisas de partida implican la necesidad de evaluar en detalle la situación actual de la zona 2 como fuente de lixiviados contaminantes al Estuario de Huelva, y comparar las zonas 2 y 3 con las zonas 1 y 4 previamente restauradas. Comprobar si la ausencia de agua de proceso y la

presencia de capas de suelo en las zonas 1 y 4 evitan la lixiviación de impurezas tras la restauración tiene una gran trascendencia para optimizar los futuros criterios de recuperación en el resto de la balsa de fosfoyesos.

3. METODOLOGÍA

El muestreo consistió en recorrer por la marisma todo el perímetro de las cuatro zonas de la balsa de fosfoyesos para localizar las posibles salidas de borde, y fue realizado en Mayo-Junio 2014 (Figura 1). Además de salidas de borde, se tomaron algunas muestras del agua de proceso en canales perimetrales de las zonas 2 y 3. El pH y la conductividad eléctrica (CE) se midieron in situ usando un equipo multiparamétrico portátil Crison Mm 40+. Las muestras se filtraron a 0,45 μm y se acidificaron con HNO_3 a $\text{pH} = 1$ para el análisis de cationes. Las soluciones se analizaron usando espectroscopía de emisión atómica con fuente de plasma acoplado por inducción (ICP-AES; Jobin Yvon Ultima 2) para la determinación de elementos mayores y espectroscopía de masas con fuente de plasma acoplado por inducción (ICP-MS; Agilent 7700) para los elementos trazas. Los límites de detección fueron: 0,2 mg/L para S; 0,1 mg/L para Na; 0,05 mg/L para Fe, K, Mg y Si; 0,02 mg/L para Al, Ca y P; 0,005 mg/L para Ba; y 1 $\mu\text{g/L}$ para los elementos trazas. El error promedio de la medida estuvo por debajo del 5%.

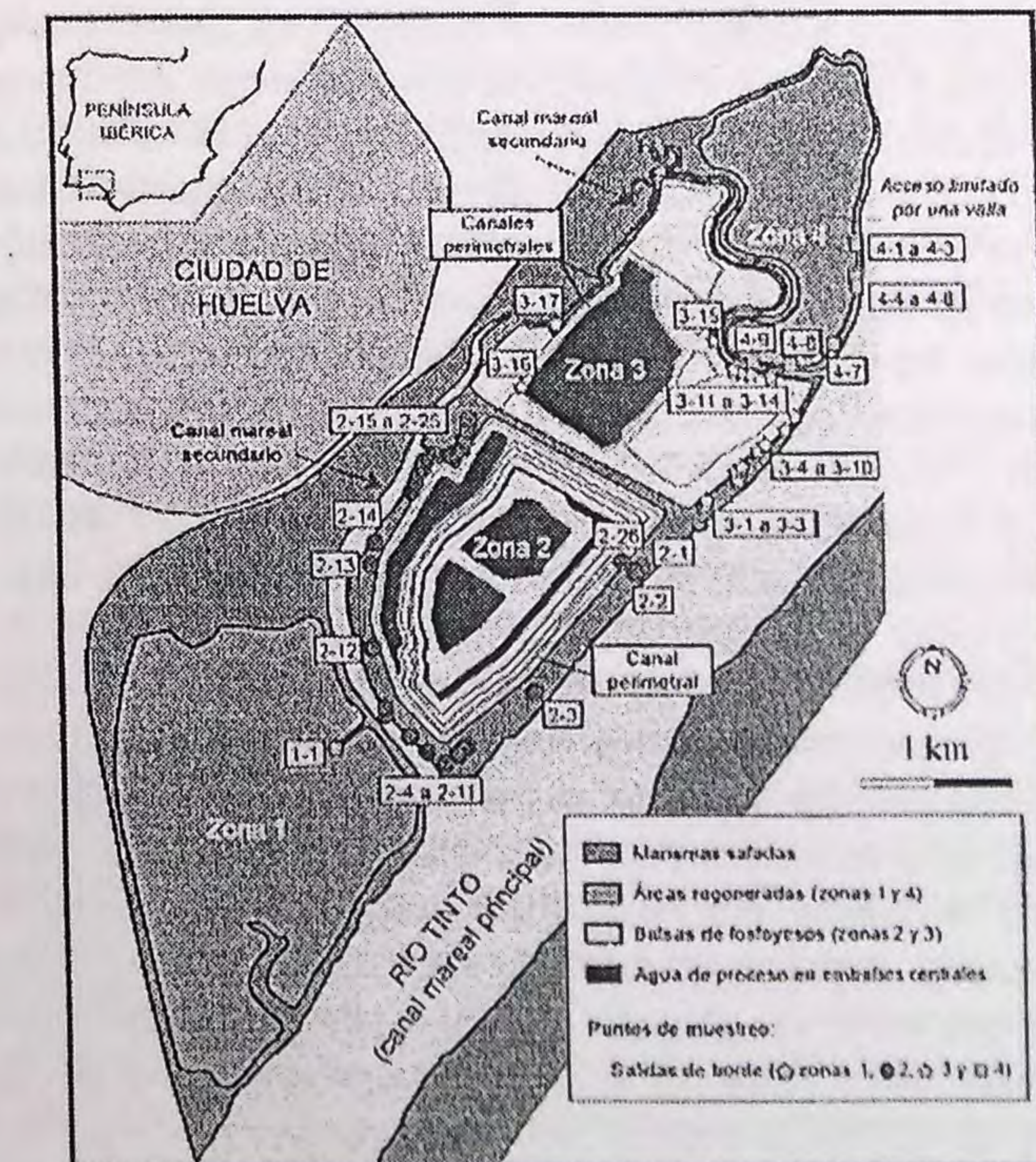


Figura 1. Mapa de localización de la balsa de fosfoyesos y puntos de muestreo de las salidas de borde.

4. RESULTADOS

Como se observa en la Figura 1, se recogieron 53 muestras en el perímetro de las cuatro zonas de la balsa de fosfoyesos. Todas las muestras presentan características similares; es decir, un carácter extremadamente ácido y elevada conductividad, lo cual se correlaciona con una elevada concentración de aniones y cationes, algunos potencialmente tóxicos, en solución. Del total de puntos muestreados, 50 muestras corresponden estrictamente con salidas de borde, y los valores promedios de pH, CE y principales contaminantes para cada zona pueden verse en la Figura 2. Las 3 muestras restantes son de aguas en canales perimetrales. Todas las salidas de borde y alguna muestra de los canales perimetrales alcanzan el estuario directamente, o indirectamente a través de canales mareales secundarios. De hecho, en algunos puntos de muestreo la descarga directa a las aguas del estuario es evidente sobre todo durante subida de la marea. A continuación se detalla las características físico-químicas de las salidas de borde de las áreas que están en vías de restauración (zonas 2 y 3), y se compara con aquellas áreas previamente restauradas (zonas 1 y 4).

4.1. Zonas no restauradas

En el entorno de la zona 2 de la balsa de fosfoyesos se recogieron 26 lixiviados ácidos (Figura 1). De estos lixiviados, 25 muestras corresponden estrictamente a salidas de borde que alcanzan el estuario (muestras de 2-1 a 2-25). Estos lixiviados de borde son con diferencia los más ácidos y contaminantes observados en comparación con el resto de las zonas de la balsa; con los valores más bajos de pH ($1,83 \pm 0,28$) y las concentraciones significativamente más altas de P (10630 ± 6328 mg/L) e impurezas metálicas como Zn ($43,9 \pm 21,0$ mg/L), As ($20,4 \pm 8,81$ mg/L), U ($16,1 \pm 9,74$ mg/L), Cr ($11,7 \pm 8,17$ mg/L), además de otros como Cd, Cu, Ni y Pb (< 10 mg/L) (Figura 2). Por otra parte, la muestra 2-26 corresponde con agua ácida del canal perimetral más exterior de la zona 2 (Figura 1), la cual presenta características geoquímicas que están en el mismo orden de magnitud que el resto de muestras de salidas de borde, es decir, similares valores de pH (1,68) y concentraciones de P (17556 mg/L), Zn (65,8 mg/L), U (31,0 mg/L), Cr (27,1 mg/L) y As (26,1 mg/L). La similitud que presentan estas soluciones hace pensar que el canal perimetral exterior retiene parte del flujo subterráneo lateral antes de su descarga. Sin embargo, este canal no está en el mismo pie de la balsa sino a 2 m de altura sobre la marisma. Por tanto, es posible sugerir que buena parte del flujo subterráneo lateral no es interceptado y emerge superficialmente hasta alcanzar el entorno estuarino. De hecho, existen salidas de borde en todo el perímetro de esta zona; es decir, tanto hacia el canal mareal principal en la parte frontal como hacia el canal secundario que abraza la parte trasera (Figura 1).

En la zona 3 de la balsa de fosfoyesos fueron recogidos 17 lixiviados ácidos (Figura 1), de los cuales 15 son salidas de borde puntuales que alcanzan el estuario (muestras de 3-1 a 3-15). En las salidas de borde de la

zona 3, los valores promedios de pH son ligeramente superiores aunque siguen siendo ácidos ($1,90 \pm 0,48$) y las concentraciones de P (1913 ± 607 mg/L) e impurezas metálicas (p.ej. $16,9 \pm 6,18$ mg/L de As y $13,9 \pm 5,52$ mg/L de Zn) son ligeramente inferiores a las salidas de borde de la zona 2 (Figura 2). Como se observa en la Figura 1, esta zona tiene un canal perimetral exclusivamente alrededor del embalse central de agua proceso y otro canal perimetral de refuerzo en la parte trasera de la balsa, donde se tomaron las muestras 3-16 y 3-17, respectivamente. La acidez y concentración de contaminantes en este agua canalizada es muchísimo más elevada que en las salidas de borde (incluso aquellas de la zona 2), con valores de pH de 1,10 y 1,85 y concentraciones de 14,1 y 6,95% (en peso) para P, 202 y 170 mg/L para Zn, 106 y 125 mg/L para As, 131 y 34,8 mg/L para Cr, 117 y 40,9 mg/L para U, 34,2 y 31,4 mg/L para Cd, 36,4 y 21,8 mg/L para Cu, y 21,6 y 26,7 mg/L para Ni, entre otros (< 10 mg/L), para las muestras 3-16 y 3-17, respectivamente. Estas soluciones corresponden con agua de proceso que se infiltra desde el embalse central y que parece ser interceptada satisfactoriamente por ambos canales perimetrales. Actualmente, el embalse central está sometido a evaporación con el propósito de reducir su volumen, lo que explica los extremados niveles de contaminación de estas muestras. Es importante resaltar que el canal perimetral trasero está en el mismo pie de la balsa por lo que podría ser eficaz en la recogida de salidas de borde en esta parte. Sin embargo, la parte frontal y lateral no tiene ningún canal perimetral a pie de talud para evitar el flujo subterráneo, lo que explica las numerosas salidas de borde observadas hacia el canal mareal principal y hacia el canal secundario que rodea esta zona de la balsa. No obstante, parece sorprendente que el canal perimetral trasero esté conectado con el canal secundario mareal y el agua ácida que contiene llegue directamente también al estuario de Huelva (Figura 1).

4.2. Zonas ya restauradas

Las zonas 1 y 4 se caracterizan por no tener agua embalsada ni en canales perimetrales. La zona 1 de la balsa de fosfoyesos únicamente presentó una muestra de lixiviado ácido (Figura 1). Esta muestra no corresponde rigurosamente con una salida de borde, sino que se produce por interacción del agua de mar que entra durante marea alta con fosfoyeso que aflora en un canal (muestra 1-1). A pesar de que la interacción es temporalmente limitada, aunque redundante con el ciclo mareal, las soluciones resultantes observadas al bajar la marea son ácidas. Si bien, la acidez (pH 3,19) y la concentración de P (188 mg/L) y otras impurezas metálicas ($< 1,5$ mg/L) es significativamente inferior a la de las salidas de borde del resto de zonas de la balsa debido al efecto de dilución (Figura 2).

Finalmente, la zona 4 rezuma lixiviados ácidos y contaminantes hasta en 9 puntos (Figura 1). Todas las muestras corresponden con salidas de borde (muestras de 4-1 a 4-9). El muestreo solo se realizó en la mitad de esta zona de la balsa ya que el acceso libre al resto está restringido por una valla

protectora que confina un residuo rico en ^{137}Cs procedente de la fabricación de acero que fue accidentalmente vertido en 1998. Si bien, se observaron en la distancia muchas más salidas de borde en esa parcela de la zona. Las salidas de borde de la zona 4 presentan valores de pH también ácidos ($2,21 \pm 0,12$) pero ligeramente superiores a los de las zonas 2 y 3. Las concentraciones de P (1217 ± 208 mg/L) y metales (p.ej. $13,2 \pm 7,01$ mg/L de Zn) se aproximan a las de la zona 3 (Figura 2). De los contaminantes, solo destacar las relativamente elevadas concentraciones de Fe ($133 \pm 46,9$ mg/L), incluso similares a las de las salidas de borde de la zona 2.

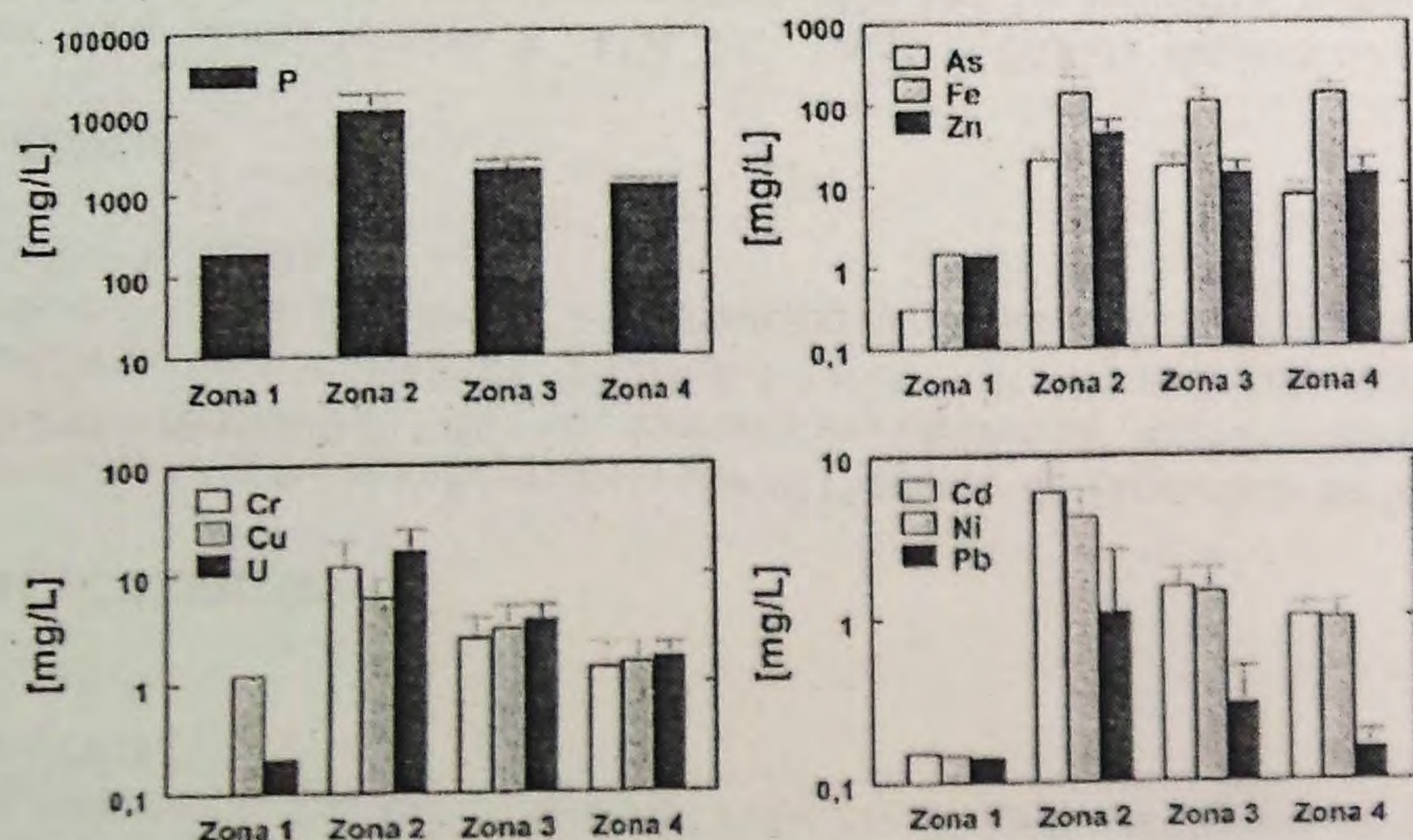


Figura 2. Concentración de los principales contaminantes en las salidas de borde de las cuatro zonas de la balsa de fosfoyeso. Se muestran gráficamente los valores promedios y su desviación estándar.

5. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Este estudio revela que las zonas sin restaurar de la balsa de fosfoyeso son actualmente una fuente de contaminación al Estuario de Huelva. Esta afirmación está en desacuerdo con lo que indica las directrices del gobierno regional al menos para la zona 2 (Junta de Andalucía, 2009). De hecho, la zona 2 es la que más salidas de borde descarga a lo largo de todo su perímetro; a pesar de ser la más activa recientemente y de tener numerosos canales perimetrales para controlar los lixiviados ácidos. Además, estos lixiviados son los más contaminantes observados en comparación con los del resto de zonas de la balsa.

Los lixiviados de borde de la zona 3 han sido previamente caracterizados por Pérez-López et al. (2015). En ese trabajo reciente se demuestra que existe una influencia casi nula del agua de proceso en la química de la mayoría de estos lixiviados de la zona 3, lo que sugiere una conexión casi inexistente, o fuertemente diluida, entre el embalse central y las salidas de borde. Las salidas de borde tienen un origen marino y son consecuencia del volumen de agua de mar

existente en los poros del residuo; como se mencionó previamente se usaba agua de mar para el transporte del fosfoyeso hasta la zona de depósito. Sin embargo, ese trabajo propone además la existencia de una posible recarga continua profunda del agua de mar de acuerdo con algunas evidencias observadas en informes técnicos anteriores (Tragsatec, 2010). El modelo de meteorización propuesto implica la entrada ascendente de un flujo subterráneo de agua de mar relicta atrapada en los poros de la marisma salada debido a sobrepresión del basamento por el elevado peso de la balsa de fosfoyesos.

Los resultados obtenidos en este estudio para las zonas 2 y 3 son similares a los ya presentados recientemente para la zona 3 en Pérez-López et al. (2015). Esta información nueva nos permite extender a la zona 2 las interpretaciones realizadas en la zona 3 sobre el proceso de meteorización de la balsa. Por un lado, la desconexión entre el agua de proceso embalsada y las salidas de borde en la zona 2 parece evidente ya que la potencia de fosfoyeso es mayor y, por tanto, la infiltración desde el embalse central hasta el basamento y su salida por los bordes es menos probable. Definitivamente, el agua de proceso embalsada en las zonas 2 y 3 no actuaría como fuente de las salidas de borde que alcanzan el estuario por infiltración a través del medio poroso, lo que contradice una vez más las directrices previas de restauración indicadas por el gobierno regional (Junta de Andalucía, 2009). Por otra parte, existen las mismas evidencias para pensar en una recarga profunda de agua de mar relicta en el suelo de marisma debido a la sobrepresión de la balsa en la zona 2 (Tragsatec, 2010), lo que sería consistente con el hecho de que el basamento en esta zona es donde más peso soporta y precisamente es donde más salidas de borde se observan. De acuerdo con estos resultados, cualquier actuación sobre las zonas aún no restauradas que suponga la retirada del agua de proceso y la cubierta superficial no tiene por qué implicar el cese de las salidas de borde. Esta afirmación puede corroborarse mediante la comparación de estas zonas con las zonas ya restauradas.

En cuanto a las zonas ya restauradas, la ausencia de salidas de borde en la zona 1 está probablemente relacionada con la baja potencia del fosfoyeso (2-3 m de altura), lo cual condiciona que: (1) el perfil completo de meteorización corresponda a zona no saturada; es decir, no existe un volumen importante de agua en los poros profundos que pueda fluir lateralmente hasta emerger en los bordes, y (2) la sobrepresión del fosfoyeso sobre la marisma no sea lo suficientemente alta como para que exista una entrada ascendente de agua salada desde el basamento. En definitiva, la capacidad de producción de acidez y liberación de metales es incuestionable; sin embargo, existe una limitación en los agentes que llevan a cabo la meteorización.

En cambio, la zona 4 presenta salidas de borde similares en número a la zona 3. Esto parece razonable ya que ambas zonas tienen la misma potencia de fosfoyeso y, por tanto, el volumen de agua de mar en los poros y/o la sobrepresión generada por el peso del residuo debe ser también del mismo orden de magnitud. Es por tanto posible afirmar que la ausencia de agua de proceso embalsada y la presencia de una cubierta compleja de suelo vegetal no evita la

lixiviación indirecta de la balsa al estuario. Además, las salidas de borde de la zona 4 tienen características químicas similares a las de la zona 3, incluso con concentraciones de Fe más altas, lo cual podría derivar del nivel de 2 m de residuos industriales usado en la cubierta superior.

Los resultados obtenidos en la zona 4 permiten de nuevo ampliar el modelo de lixiviación de las zonas 2 y 3 de la balsa incluso a las zonas ya restauradas. La compleja cubierta vegetal solo sirve para esconder el fosfoyeso, pero no tienen ningún efecto positivo como medida restauradora de la contaminación. La descarga al estuario solo se evitaría canalizando y tratando las salidas de borde antes de su vertido. Por tanto, se confirma que las futuras medidas de restauración planeadas sobre las zonas 2 y 3 no supondrán el cese de los lixiviados indirectos al Estuario de la Ría de Huelva. Estos datos implican la necesidad de un cambio inminente en las estrategias de restauración que la empresa de fertilizantes ha propuesto para la regeneración ambiental de las zonas 2 y 3 de la balsa de fosfoyesos. Parece prioritario además incluir en el modelo de regeneración a la zona 4 donde las actuaciones preliminares de restauración parecen inútiles. En cuanto a la zona 1 también restaurada previamente, su potencial para generar lixiviados ácidos al contacto con los agentes meteorizantes parece claro. Por tanto, aunque contribuya en menor medida a la contaminación del medioambiente estuarino, también debe ser incluida en los nuevos planes de regeneración.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido financiada por el Proyecto de Excelencia de la Junta de Andalucía: "Fosfoyeso: de su evaluación ambiental como residuo a su revalorización como recurso (P12-RNM-2260)". R. Pérez-López agradece al Ministerio Español de Ciencia e Innovación y al Subprograma Ramón y Cajal (MICINN-RYC 2011).

REFERENCIAS

- Bolívar, J.P., García-Tenorio, R., Más, J.L., Vaca, F. (2002): Radioactive impact in sediments from an estuarine system affected by industrial waste releases. *Environment International*, 27: 639-645.
- Bolívar, J.P., Martín, J.E., García-Tenorio, R., Pérez-Moreno, J.P., Mas, J.L. (2009): Behaviour and fluxes of natural radionuclides in the production process of a phosphoric acid plant. *Applied Radiation Isotopes*, 67: 345-356.
- Junta de Andalucía (2009): Prescripciones prioritarias para la redacción del proyecto de recuperación de las balsas de fosfoyesos en las marismas de Huelva. Informe técnico, España, 18 p. En: www.juntadeandalucia.es/medioambiente/portal_web/web/temas_ambiental/es/vigilancia_y_prevenccion_ambiental/planificacion/plan_calidad_huelva_2010_15/criterios_directrices_recuperacion_2.pdf

- OSPAR (2002): Discharges of radioactive substances into the maritime area by non-nuclear industry. Radioactive Substances Series. Publication No. 161. OSPAR Commission, London, 60 p.
- OSPAR (2007): PARCOM Recommendation 91/4 on Radioactive Discharges: Spanish Implementation Report. Radioactive Substances Series. Publication No. 342. OSPAR Commission, London, 49 p.
- Pérez-López, R., Nieto, J.M., López-Coto, I., Aguado, J.L., Bolívar, J.P. (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*, doi:10.1016/j.jhydrol.2015.08.056.
- Rutherford, P.M., Dudas, M.J., Samek, R.A. (1994): Environmental impacts of phosphogypsum. *Science of the Total Environment*, 149: 1-38.
- Tragsatec (2010): Servicio para la recuperación de las balsas de fosfoyesos en las Marismas de Huelva. Fase de diagnóstico y propuesta de regeneración. Informe técnico, TEC0002159, España.
- 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.