


Evaluación  
de la seguridad  
alimentaria y radiológica  
en la aplicación  
del fosfoyeso como  
enmienda de suelos  
agrícolas recuperados  
en las marismas  
del Guadalquivir

Informe Final





**Evaluación  
de la seguridad  
alimentaria y radiológica  
en la aplicación  
del fosfoyeso como  
enmienda de suelos  
agrícolas recuperados  
en las marismas  
del Gualquivir**

**Informe Final**

José M<sup>a</sup> Abril Hernández (Universidad de Sevilla)



ENRESA

Dirección de División Técnica. Departamento de Coordinación de Proyectos e I+D

Emilio Vargas nº 7

28043 Madrid - España

Tfno.: 915 668 100

Fax: 915 668 169

[www.enresa.es](http://www.enresa.es)

*Diseño y producción: TransEdit*

*Imprime: GRAFISTAFF, S.L.*

*ISSN: 1134-380X*

*D.L.: M-*

*Diciembre de 2006*

*Este trabajo ha sido realizado bajo contrato con ENRESA.*

*Las conclusiones y puntos de vista expresados en él corresponden a sus autores y pueden no coincidir necesariamente con los de ENRESA*

## GRUPO DE TRABAJO

José M. Abril Hernández

Manuel García León

Rafael García-Tenorio García-Balmaseda

Guillermo Manjón Collado

Raúl Perriñez Rodríguez

Antonio Delgado García

Luis Andreu Cáceres

José Manuel Quintero Ariza

José Luis Mas Balbuena.

Santiago Miguel Enamorado Báez

Maria Dolores Hurtado Bejarano

Oliva Polvillo Polo





# Índice



## Índice



ABSTRACT . . . . .	1
RESUMEN . . . . .	9
1. MARCO DEL PROYECTO . . . . .	17
1.1. <i>Objetivos y alcance</i> . . . . .	19
1.2. <i>Antecedentes</i> . . . . .	19
1.2.1. <i>Evidencias de la utilidad agrícola del fosfoyeso</i> . . . . .	19
1.2.2. <i>Problemática del fosfoyeso como residuo</i> . . . . .	20
1.2.3. <i>Estudios precedentes</i> . . . . .	21
1.3. <i>Actividades</i> . . . . .	22
2. ACTIVIDAD 1. Búsqueda de información bibliográfica y selección de parcelas experimentales . . . . .	25
2.1. <i>Información bibliográfica</i> . . . . .	27
2.2. <i>Selección de la parcela experimental</i> . . . . .	27
2.3. <i>Diseño experimental. Tratamientos y dosis</i> . . . . .	27
3. ACTIVIDAD 2. Caracterización de la enmienda a aplicar . . . . .	31
3.1. <i>Toma de muestras</i> . . . . .	33
3.2. <i>Análisis del contenido en humedad de las muestras de fosfoyeso</i> . . . . .	34
3.2.1. <i>Método</i> . . . . .	34
3.2.2. <i>Resultados</i> . . . . .	34
3.3. <i>Análisis por espectrometría gamma de las muestras de fosfoyeso</i> . . . . .	34
3.3.1. <i>Método</i> . . . . .	34
3.3.2. <i>Resultados</i> . . . . .	35
3.4. <i>Análisis multielmental de las muestras de fosfoyeso por ICP-MS</i> . . . . .	37
3.4.1. <i>Método</i> . . . . .	37
3.4.2. <i>Resultados</i> . . . . .	39

3.5. Análisis radioquímicos de las muestras de fosfoyeso. . . . .	43
3.5.1. Método . . . . .	43
3.5.2. Resultados . . . . .	46
3.5.2.1. Isótopos de uranio y $^{210}\text{Po}$ en muestra de fosfoyeso usado en la enmienda . . . . .	46
3.5.2.2. Isótopos de uranio en muestras de fosfoyeso de balsas. Zona 1 . . . . .	47
3.5.2.3. Isótopos de uranio en muestras de fosfoyeso de balsas. Zona 2 . . . . .	50
3.5.2.4. $^{210}\text{Po}$ en muestras de fosfoyeso de balsas. Zona 1 . . . . .	52
3.5.2.5. $^{210}\text{Po}$ en muestras de fosfoyeso de balsas. Zona 2 . . . . .	52
3.5.2.6. $^{226}\text{Ra}$ en muestras de fosfoyeso de balsas. Zona 1 . . . . .	52
3.5.2.7. $^{226}\text{Ra}$ en muestras de fosfoyeso de balsas. Zona 2 . . . . .	55
3.5.3. Discusión . . . . .	57
3.6. Determinación de la exhalación de radón en las balsas de fosfoyeso . . . . .	58
3.6.1. Método . . . . .	58
3.6.2. Resultados . . . . .	59
3.6.3. Análisis estadístico . . . . .	65
3.6.4. Ensayos de laboratorio y controles de calidad . . . . .	70
3.7. Conclusiones . . . . .	74
4. ACTIVIDADES 3 y 4. Caracterización de y seguimiento de las propiedades físicas y químicas del suelo y aguas de drenaje en las parcelas experimentales . . . . .	77
4.1. Estudio del suelo: caracterización agronómica y determinación de concentraciones de radionúclidos y metales pesados. . . . .	79
4.1.1. Toma de muestras de suelos . . . . .	79
4.1.2. Análisis de parámetros agronómicos en las muestras de suelos . . . . .	79
4.1.2.1. Métodos . . . . .	79
4.1.2.2. Resultados . . . . .	80
4.1.3. Análisis de las muestras de suelos por espectrometría gamma. . . . .	83
4.1.3.1. Método . . . . .	83
4.1.3.2. Resultados . . . . .	87
4.1.4. Análisis radioquímicos de las muestras de suelos. . . . .	91
4.1.4.1. Método . . . . .	91
4.1.4.2. Resultados . . . . .	92
4.1.4.3. Discusión de los resultados de la serie del $^{238}\text{U}$ . . . . .	96
4.1.5. Análisis multielemental de las muestras de suelos por ICP-MS. . . . .	99
4.1.5.1. Método . . . . .	99
4.1.5.2. Resultados . . . . .	99
4.2. Determinación de la emanación de $^{222}\text{Rn}$ en los suelos de la finca experimental. . . . .	104
4.2.1. Diseño experimental . . . . .	104
4.2.2. Resultados . . . . .	106

4.3. Seguimiento de caudales y toma de muestras de aguas de drenaje . . . . .	110
4.3.1. Diseño de un registrador de caudal de drenaje . . . . .	110
4.3.2. Registro de caudales, toma de muestras y análisis de Na/Ca . . . . .	112
4.4. Análisis de radionúclidos y metales pesados en aguas de drenaje . . . . .	112
4.4.1. Método . . . . .	112
4.4.2. Resultados. Metales pesados en aguas de drenajes de la campaña de algodón de 2003 . . . . .	117
4.4.3. Resultados. Metales pesados en aguas de drenajes de la campaña de remolacha de 2004 . . . . .	117
4.4.4. Resultados. Metales pesados en aguas de drenajes de la campaña de algodón de 2005 . . . . .	117
4.4.5. Resultados. Evolución de las concentraciones de elementos traza durante los episodios de drenaje.. . . . .	117
4.4.6. Resultados. Concentraciones de <sup>226</sup> Ra en aguas de drenajes de la campaña de algodón de 2005. . . . .	117
4.4.7. Discusión . . . . .	118
4.5. Análisis multielemental de fertilizantes por ICP-MS. . . . .	132
4.7 Conclusiones. . . . .	132
5. ACTIVIDAD 5. Transferencia a planta de metales pesados y radionúclidos asociados a la aplicación del fosfoyeso . . . . .	137
5.1. Ensayos en microparcels. Diseño experimental . . . . .	139
5.2. Efectos agronómicos del fosfoyeso en los ensayos con microparcels . . . . .	139
5.3. Análisis de radionúclidos y metales pesados en suelos . . . . .	141
5.3.1. Elementos aportados por el fosfoyeso. . . . .	141
5.3.2. Elementos añadidos en la disolución trazadora. . . . .	142
5.3.3. Elementos no relevantes en el fosfoyeso y no añadidos como trazadores en suelos. . . . .	144
5.4. Radionúclidos y metales pesados en aguas de lixiviado. . . . .	145
5.4.1. Cd y U en las aguas de lixiviado . . . . .	147
5.4.2. Concentraciones de <sup>226</sup> Ra en las aguas de lixiviado en el ensayo con microparcels . . . . .	155
5.4.3. Elementos añadidos como trazadores; comportamiento en aguas de lixiviado . . . . .	155
5.4.4. Elementos no trazados y no presentes en el fosfoyeso; comportamiento en aguas de drenaje.. . . . .	156
5.5. Radionúclidos y metales pesados en planta y frutos . . . . .	156
5.5.1. Cd, U y Ra en plantas y frutos sin solución trazadora . . . . .	156
5.5.2. Elementos añadidos como Trazadores; efectos en plantas y frutos . . . . .	159
5.5.3. Elementos en plantas y frutos no aportados por el fosfoyeso y no trazados.. . . . .	161
5.5.4. Análisis radioquímicos en muestras de tomate . . . . .	163
5.6. Balance de Cd, factores de concentración y extracción del cultivo . . . . .	163
5.7. Estudio de metales pesados y radionúclidos en tomate procedente de muestreos de campo y de mercado . . . . .	165
5.7.1. Muestreo de campo. . . . .	165
5.7.2. Resultados de los análisis de las muestras de campo . . . . .	166

5.7.3. Muestreo de mercado.. . . . .	167
5.8. Conclusiones. . . . .	167
6. ACTIVIDAD 6. Evaluación de la seguridad Radiológica y alimentaria en la aplicación del fosfoyeso en la zona de las marismas de Lebrija . . . . .	175
6.1. El marco legal . . . . .	177
6.2. Exhalación de Rn en balsas de fosfoyeso . . . . .	180
6.3. <sup>226</sup> Ra en aerosoles resultantes de la aplicación de la enmienda con fosfoyeso . . . . .	180
6.3.1. Introducción. . . . .	180
6.3.2. Experimental . . . . .	180
6.3.3. Resultados y discusión . . . . .	180
6.4. Exhalación de <sup>226</sup> Rn en el suelo agrícola. . . . .	182
6.5. Ingestión de alimentos de origen vegetal cultivados en la zona . . . . .	182
6.6. Conclusiones . . . . .	185
7. ACTIVIDAD 7. Análisis y divulgación de los resultados . . . . .	187
Publicaciones . . . . .	189
8. BIBLIOGRAFÍA . . . . .	191



# Abstract



Abstract

The main goal of this Project has been the radiological and alimentary assessment of the agriculture use of phosphogypsum (PG), a by-product of the fertilizer industry, as Ca-amendment in reclaimed salt-marsh soils in SW Spain. The work-plan included: PG characterization (concentrations of radionuclide and heavy metals,  $^{222}\text{Rn}$  exhalation from PG stacks), experimental field studies attending to the effect of PG in agriculture soils and drainage waters, and studies on soil-to-plant transfer of radionuclides and heavy metals (through both, field and greenhouse studies).

## PG characterization (PG stacks)

FERTIBERIA, a fertilizer factory located in Huelva (SW Spain) owns a non-active PG stack lying in the right bank of the Tinto River. From this PG stack, of about 1 km<sup>2</sup> and 8-10 m deep, PG could be extracted for agriculture uses. PG has been traditionally used since late 1970's as a Ca-amendment for the reclaimed soils from the salt-marsh area of the Guadalquivir River.

$^{222}\text{Rn}$  exhalation in this non-active stack has been measured following the USEPA method 115 (adapted for using cylindrical charcoal canisters). Experimental studies conducted in collaboration with the Institute of Biophysics from the University of Salzburg, demonstrated the repeatability and accuracy of the charcoal canister method for the commented determinations. The accuracy was demonstrated against the exhalation chamber method. Finally, experiments with PG columns of different heights demonstrated that the major contribution to Rn exhalation comes from the 0-50 cm horizon. A total of 162 measurements of  $^{222}\text{Rn}$  exhalation have been carried out, corresponding to 49 sampling points distributed through three different regions in the stack (1, compacted and dry top surface area; 2, loose -tilled- dry top surface and 3, sides). Three charcoal canisters were placed at each sampling point, covering an area of  $\sim 1$  m<sup>2</sup>.  $^{222}\text{Rn}$  exhalation values ( $510 \pm 470$ ,  $250 \pm 270$  y  $360 \pm 170$  Bq h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> for regions 1, 2, y 3, respectively) show high dispersion, but their mean values were under the USEPA limit of 2664 Bq h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>. Charcoal canister placed over big cracks and freshly removed surfaces did not reveal any significant change in  $^{222}\text{Rn}$  exhalation rates. The study of the normalized exhalation rates at different spatial scales (0.1, 0.75, 60 and 200 m) shows almost uniform standard deviations of  $\sim 0.5$ . The major contribution to this variability in the scale 0.1-1.0 m has to be attributable to the variability, at the same spatial scale,

of the micro and meso-structure of pores and cracks. For larger spatial scales, changes in  $^{226}\text{Ra}$  concentration and percentage of humidity, contribute to the variability in the  $^{222}\text{Rn}$  exhalation rates.

PG samples were taken at surface level (0-20 cm) in 20 sampling points, and at three different depths (0-30 cm, 30-60 cm and 60-90 cm) in another 20 sampling points.  $^{226}\text{Ra}$  was measured by liquid scintillation, providing activity concentrations of  $720 \pm 260$  Bq kg<sup>-1</sup> and  $690 \pm 180$  Bq kg<sup>-1</sup> (dry weight), for regions 1 and 2, respectively. These values are over the threshold level of 370 Bq kg<sup>-1</sup> established by the USEPA to allow the agriculture use of PG.  $^{210}\text{Po}$  activity concentrations (measured by alpha spectrometry) of  $660 \pm 160$  Bq kg<sup>-1</sup> y  $575 \pm 95$  Bq kg<sup>-1</sup> were determined for regions 1 and 2, respectively. U-isotopes were measured by alpha spectrometry, obtaining  $^{238}\text{U}$  activity concentrations of  $170 \pm 110$  Bq kg<sup>-1</sup> for region 1, and  $160 \pm 80$  Bq kg<sup>-1</sup> for region 2. The isotopic ratio  $^{238}\text{U} / ^{234}\text{U}$  was  $0.97 \pm 0.03$ , as expected from secular equilibrium.  $^{210}\text{Pb}$  concentrations were measured by gamma spectrometry in few samples, and their values were closed to the corresponding values for  $^{210}\text{Po}$  activity concentrations. The above activity concentration for  $^{226}\text{Ra}$  and its daughters (and in less extend U-isotopes), are more than one order of magnitude higher than those found in agriculture soils from the area of Las Marismas of Lebrija.

Multi-elemental analysis of the PG samples was carried out by ICP-MS technique following USEPA 200.8 method. PG samples, after oven-dried, disaggregated and sieved, were acid digested with supra-pure nitric acid in a microwave-oven (pseudo-total recovery). Cd concentrations were 2.0  $\mu\text{g/g}$ , one order of magnitude higher than those found in the agriculture soils from Lebrija. Thus, the Cd and the radionuclides from the  $^{238}\text{U}$  series will be the elements of major concern in the agriculture use of PG from FERTIBERIA stack. For the rest of the elements considered in the USEPA 200.8 method, concentrations were not too much higher than the corresponding ones for soils ( $\text{H}_g$  was not measured). Thus, taking into account the important dilution of PG when is applied as soil amendment (homogenised in the 0-30 cm soil horizon), the input of these elements has to be considered as quantitatively negligible. Nevertheless, all these elements has been considered in the present study, since the scientific literature reports some effects of the PG in the mobility and bioavailability of some metals in soils.

## Field tests

The experimental site is located in "Marismas de Lebrija" where marsh soils were reclaimed from the estuarine region of the Guadalquivir river, southwest Spain (36°56'N, 6°7'W). A tile drain system was installed in 1977. After reclamation, these marsh soils were classified as Aeric Endoaquepts. In the 6 ha experimental farm, six rectangular (250 x 20 m) plots were established. These plots were crossed lengthwise with ceramic drainage lines 250 m long and spaced 5 m between them. These tiles were placed at a depth of 1 m. The experimental design consists in two treatments: PG (20 Mg ha<sup>-1</sup>) and control, with three replicates each, randomized distributed. PG was first applied in March 2003 and repeated in September 2004.

Soil in the experimental site was sampled at three different depths (from 0 to 30, 30 to 60, and 60 to 90 cm) with three sampling points for each plot. Sampling campaigns were carried out in March 2003, September and October 2004 and January 2006.

Soil samples have been characterized for several agronomical parameter. Humidity increased with depth from 13-15% in the 0-30 cm horizon up to 20-28% in the 60-90 cm depth interval. pH was quite uniform, with mean value of 8.4. EC increased with depth due to the saline water-table. Na and Mg strongly increased with depth, while K concentrations did not show any significant variation. In PG-amended plots, Ca concentration increased in the 0-30 cm soil horizon. Differences in P-Olsen and RAS among control and PG-amended plots were not statistically significant

Measurements of Na and Ca concentrations in irrigation and drainage waters (by AA) along with the corresponding hydrogram, allowed the estimation of net losses. Thus, net Na losses for a furrow-irrigated cotton crop during the whole irrigation period in 2005, were 400 ± 50 kg ha<sup>-1</sup> and 500 ± 200 kg ha<sup>-1</sup> for the control and PG-amended plots, respectively.

With actual practices, PG is applied over a previously tilled soil; with additional deep-tillage immediately alter PG application. <sup>222</sup>Rn exhalation was measured, using a total of 78 charcoal canisters, sampled in four campaigns (September and October 2004, February 2005 and February 2006), with 3 canisters per sampling point (at the centre of each control and PG-amended plots), and some addi-

tional quality controls. <sup>222</sup>Rn exhalation showed high spatial and temporal variability, with averaged values higher for the PG-amended plots (34 Bq h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> versus 24 Bq h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> for the control plots) but differences are not statistically significant due to the high dispersion. In all the cases <sup>222</sup>Rn exhalation decreased after deep-tillage. The highest exhalation rates, found in September 2004, 55 ± 19 Bq h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> (PG plots), are within the range of reference values for typical agriculture soils (40 to 200 Bq h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>; Dueñas *et al.*, 1997).

Radionuclides were measured in soil samples by gamma (<sup>226</sup>Ra, 40 samples) and alfa spectrometry (U-isotopes and <sup>210</sup>Po, 36 samples). Activity concentrations for the elements from the <sup>238</sup>U series are quite far away from the situation of secular equilibrium, and the upper soil horizon (0-30 cm) is enriched in these radionuclides with respect to deeper layers. Both results are congruent with the cumulative effect of the historical applications of PG carried out in the area. It has to be taken into account that radionuclides from the <sup>238</sup>U series are in secular equilibrium in the phosphate ore rock, but 90% of <sup>226</sup>Ra remain in PG, while about 85% of the <sup>238</sup>U is separated with the phosphoric acid. Thus, in 2003 <sup>226</sup>Ra and <sup>210</sup>Po activity concentrations in soils (0-30 cm) were around 30 Bq/kg versus 12 Bq/kg for <sup>238</sup>U. The corresponding activity concentrations at sub-surface level (30-90 cm) were 25, 17 and 9.5 Bq/kg for <sup>226</sup>Ra, <sup>210</sup>Po and <sup>238</sup>U, respectively. The whole set of data agrees with autochthonous activity concentrations around 7-8 Bq/kg for <sup>238</sup>U and its daughters, over which superposes the cumulative effect of historical PG applications equivalent to 13-15 usual doses of 20 Mg ha<sup>-1</sup>. The input of radionuclides associated to PG is primarily associated to the 0-30 cm soil horizon, from where they subsequently progress to deeper layers. <sup>238</sup>U and <sup>210</sup>Po shows similar mobility, remaining in the arable layer (0-30 cm) about 50% of the total input versus some 40% for <sup>226</sup>Ra.

Although the effect cumulative effect of PG can be recognized in these agriculture soils, actual levels of activity concentrations are within the range of environmental reference values for the <sup>238</sup>U series ( up to 70 Bq kg<sup>-1</sup> with most frequent values ranging from 20 to 40 Bq kg<sup>-1</sup>).

Multielemental analyses of soils have been carried out by ICP-MS following EPA method 200.8 and after pseudo-total acid digestion. Results for Cd are in good agreement with the above referred situation for <sup>238</sup>U and its daughters. Thus, concentrations in the



arable layer (0-30 cm) were  $0.2 \mu\text{g/g}$ , twice the value for deeper layers. Although Cd is also present in the phosphate fertilizer, total inputs associated to PG amendments are one order of magnitude higher. The rest of elements included in EPA 200.8 method show concentrations with practically an uniform distribution in depth, except for Sr, and Ni with decreasing and increasing concentrations with depth, respectively.

Attending to legal reference levels of some hazardous metals to consider an agriculture soil to be polluted, actual measured levels for Pb, Zn, Cu, Cd, Tl y Co are one order of magnitude below such limits. Measured concentrations for As, Cr and Ni were 5 times lower than the respective limit concentrations, and only concentrations for V were a factor 2 below such a limit. Attending to the most restrictive concept of PNEC (predicted non-effect concentration) for Cd in soil (1 ppm), actual levels are still a factor 5 below this limit.

There is a lack of reliable, low-cost commercial flow meters that are able to operate under "non-pressure" conditions. This Project developed a simply designed recording meter based on the ultrasonic measurement of water levels in a slotted U-pipe. A three-width slot design allows accurate flow measurements in the range  $0\text{-}3 \text{ L s}^{-1}$  and the ultrasonic probe allows for high resolution measurements. Six replications of the instrument have been performed and calibrated (water levels against water flows) in laboratory experiments. After that, they have been successfully tested under field conditions, monitoring water flows which were recorded by using a data logger in the drainage system of the experimental farm during all the irrigation episodes in summer 2005.

Samples of drainage water were collected following irrigation episodes in 2003 (furrow-irrigated cotton crop), 2004 (sprinkled irrigated sugar beet crop) and 2005 (furrow-irrigated cotton crop). Multielemental analyses of dissolved metals have been carried out by ICP-MS following EPA 200.8 method. Cd was under MDL ( $0.2\text{-}04 \text{ ppb}$ ) in most of the cases, with maximum measured concentrations below  $2 \text{ ppb}$ . For the rest of the elements included in method EPA 200.8 for which concentrations were over their respective MDL, concentrations were generally within the EPA standards for drinking water. Concentrations generally decreased with increasing drainage flows (note that the total volume of drainage decreased along the irrigation season

as a consequence of the progressive closure of big cracks, governing the preferential flow).

The dispersion of data did not allow to distinguish any statistically significant difference between treatments (PG and control) in drainage waters for years 2003 and 2004. In 2005 (after two PG amendments), concentrations in drainage waters for Fe,Co,Ni, Sr and U resulted significantly higher in the PG-amended plots in most of the irrigation episodes. Finally, the determination of  $^{226}\text{Ra}$  concentration in drainage waters (sampling campaign of 2005) revealed non-significant differences between treatments (PG and control) and averaged values around  $4 \text{ mBq L}^{-1}$ , of the same level that unperturbed natural aquatic ecosystems.

## Soil to plant transfer

Soil to plant transfer experiments have been conducted at greenhouse level using soils from the control plots and PG from the FERTIBERIA stack. Industrial tomatoes were cropped in 5 L and 15 L plant-pots. Soil was mixed with  $1/3 \text{ v/v}$  of inert material in order to ensure a suitable soil structure. Four treatments were defined: Control, T1, T2 and T3. T1 corresponded to the addition of an amount of PG equivalent to one usual doses ( $20 \text{ Mg ha}^{-1}$ ), T2 corresponded to three usual doses, and T3 to ten doses. Each treatment had twelve replications. Half of them were spiked with a tracer solution with known amounts of Tl, Ag, Sb, Se and Cd. The experiment design was duplicated for the 5 L and 15 L plant-pots. In the 5 L plant-pots, tomato plants were harvested before producing fruits, while the crop in the 15 L plant-pots was maintained till complete the production of fruits. The crop was irrigated with known water volumes in such a way that some lixiviation occurred. Lixiviated water samples, plant tissues and fruits were collected for analysis. Soil was analyzed at the beginning of the experiment (before preparing the different substrates) and at the end.

After four months, treatment T3 showed a significant (with respect to the control) increase in the number of leaves and fruits, in the total dry biomass, and in the volume of water consumed by the plant, reducing water losses by lixiviation. Differences were not statistically significant for treatments T1 and T2.

$^{226}\text{Ra}$  concentration in fruit was, in all the cases, under the MDL ( $0.5 \text{ mBq/g}$ ). The same was true for  $^{238}\text{U}$ , with a MDL of  $0.02 \text{ ppm}$  (dry weight). In vegetal tissue  $^{238}\text{U}$  concentration was over MDL, with

concentrations around 0.1 ppm (although T3 showed higher mean values, differences were not statistically significant).

Cd concentrations in vegetal tissue ranged from 0.6 to 0.9 ppm (dry weight), with increasing mean values for treatments T2 and T3, but with high dispersion. The trend of increasing was statistically significant for Cd concentrations in fruits, with values ranging from 0.15 ppm (control) up to 0.30 ppm (T3), in a dry weight basis. When plotted against Cd concentration in soil, a linear relationship arise (with  $R^2 = 0.90$ ). Just extrapolating such a relationship (as a first approach to the time-scale for a potential situation of concern), the threshold concentration of 50 ppb (fresh weight) was reached with an amount of PG equivalent to 50 typical doses (this is, 100 years taking into account the usual biannual applications).

For the metals present in the tracer solution, in all the cases the concentration in fruit increased with respect to the untraced plants. No statistically significant differences could be found for the different PG treatments, with the exception of Se, which showed decreasing concentrations in fruit for increasing PG amendments. The input of Cd associated to the tracer solution, increased the Cd concentration in soil up to 1 ppm (the PNEC limit). The corresponding measured Cd concentration in fruit were of 60 ppb (fresh weight), over the threshold level established by the EC rule.

For the rest of elements included in the EPA 200.8 method, their concentrations in vegetal tissue and fruit did not reflect any significant effect of PG.

For all the studied elements, the total accumulated loses through lixiviation were in all the cases less than 1% of the available inventory in the plant-pot.

Total extraction of Cd by the crop (in untraced plant-plots) ranged from 4.4% up to 6.3%. The extraction associated to the fruit ranged from 0.6% up to 1.0%, with a positive correlation with the amount of PG. The concentration factors for Cd (defined as the ratio among concentration in plant /fruit and the corresponding one in soil, both in a dry weight basis) were 0.23 and 0.35 for vegetal tissue and fruit, respectively.

Radiochemical analysis of tomato fruits found lower detection limits for  $^{238}\text{U}$  (0.012 Bq/kg dry weight) for control, and measurable amounts for T3 treatment with activity concentrations of 0.09-0.20 Bq/kg (dry weight).  $^{210}\text{Po}$  was detectable in all the samples, with activity concentrations ranging from 0.4 Bq/kg for control samples up to 0.7-0.9 Bq/kg

for T3 (the maximum value of 1.9 Bq/kg was found in a sample from T2 treatment).  $^{210}\text{Pb}$  was detectable in most of the samples, with activity concentrations ranging from 2 to 12 Bq/kg (dry weight).

Industrial tomatoes were sampled from several farms in the area for analyses.  $^{238}\text{U}$  concentrations were under MDL in all the cases. Cd concentrations ranged from 0.1 ppm to 0.37 ppm (dry weight) or from 6 to 22 ppb (in a fresh weight basis). These concentrations were similar to those found in the plant-plot experiment and were below the threshold limit of 50 ppb. Cd concentrations in fruit were positively correlated with  $^{226}\text{Ra}$  concentrations in soil (and thus, with the accumulated application of PG).

Additional tomatoes samples were taken from a market survey attending to different origin of production in Spain. Cd concentrations in tomatoes from the market were in the range 0.014 to 0.058 ppm (dry weight), one order of magnitude lower than the industrial tomatoes from Lebrija.  $^{238}\text{U}$  was under MDL.

## Radiological and alimentary assesment

Recent Spanish regulations (R.D. 824/2005, from July 2005) explicitly allow the use of PG as soil amendment. European regulations (CE 466/2001) establish upper limits for concentrations of some heavy metals (Hg, Cd and Pb) in food. The USEPA has specific regulation for the agriculture use of PG (64 FR 5574), allowing it if  $^{226}\text{Ra}$  concentration is below 370 Bq/kg.

This work proved that  $^{222}\text{Rn}$  exhalation rates in the FERTIBERIA PG stack ( $510 \pm 470$ ,  $250 \pm 270$  y  $360 \pm 170$  Bq h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> for regions 1,2, y 3, respectively) were under the USEPA limit of 2664 Bq h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>.

During the application of PG (in March 2003), aerosol samples were taken at different points in the farm and analysed for  $^{226}\text{Ra}$ . Results showed activity concentrations up to  $3.80 \times 10^{-4}$  Bq m<sup>-3</sup>. Doses by inhalation /ingestion of aerosols were estimated for a worker spending 8 hours per working day and 100 working days per year under these conditions. The resulting maximum doses were  $11 \times 10^{-5}$  mSv/y, a negligible contribution to the allowed limit of 1 mSv/y.

This work proved that actual  $^{222}\text{Rn}$  exhalation rates in agriculture soils (averaged values of 34 Bq h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> and 24 Bq h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> for PG amended and control

plots, respectively) are relatively low compared with reference values for soils (40 to 200 Bq h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>; Dueñas *et al.*, 1997).

Actual levels of activity concentrations in soils for radionuclides from the <sup>238</sup>U series are in the range of typical environmental values. The same is true for Cd concentrations in soil. <sup>238</sup>U activity concentrations in drainage waters are close to the standards for drinking waters, but they are relatively high compared with typical values for natural non-perturbed aquatic ecosystems.

Cd concentration in tomatoes produced in the area are within the standards of CE rules, but they resulted higher than in market-tomatoes from other origins.

This work estimated the contribution of the radionuclides from the <sup>238</sup>U series to the radioactive doses by ingestion of food. Control group was defined as consuming 80.5 kg/y of vegetable and fruit (the averaged value for Spain), but produced exclusively in the area. Activity concentrations found in tomatoes (or the corresponding MDL) was assumed to be representative of mean activity concentration. Resulted doses were 9.6 μSv/y. The consumption of red crabs (potentially living in the drainage canals) was considered as the critical pathway for the contribution to the radioactive doses. Assuming a con-

sumption of 20 kg/y (4 times the averaged consumption of molluscs and crustaceans in SW Spain), the received dose was 0.04 mSv/y (from the contribution of <sup>226</sup>Ra and U-isotopes).

To evaluate potential future risks, we defined a scenario of repeated application of PG at usual rates of 20 Mg ha<sup>-1</sup> every two years and during 100 years. As a conservative hypothesis, the associated inputs of radionuclides and Cd will be considered to be homogenised in the 0-30 cm soil horizon. Assuming <sup>222</sup>Rn exhalation rate to be proportional to <sup>226</sup>Ra concentration in this soil layer, the expected exhalation rate was 160 Bq h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>, still within the range of reference environmental values (the contribution to dose is not evaluated since this last is given by <sup>222</sup>Rn concentration in air, defined by factors at geological scale more than local exhalation rates). The estimated contribution to radioactive doses by ingestion of food from vegetal origin (by using the concentration factors found in this work) increased up to 0.15 mSv/y. Finally, Cd concentration in tomato could be close to the upper limit of 50 ppb (fresh weight).

As a conclusion, PG produced in Huelva has been used in the area during the last 30 years as a Ca-amendment in the agriculture soils of this area. All the experimental evidences indicate that current practice could still continue safely during several decades, attending to nowadays safety regulations.



# Resumen

Resumen

El objetivo general de este trabajo es la evaluación, desde el punto de vista de calidad ambiental y de la seguridad alimentaria y radiológica, de la utilización agrícola del fosfoyeso como enmienda cálcica en suelos recuperados de las marismas del Guadalquivir. Para su consecución, se contempla la caracterización de la enmienda (contenidos de radionúclidos y metales pesados), la realización de ensayos de campo para evaluación del efecto de la enmienda en suelos y aguas de drenaje, y el estudio de la transferencia a planta de radionúclidos y metales pesados, tanto a nivel de campo como de ensayos en microparcelas.

## Caracterización de la enmienda (balsas de fosfoyeso)

Se han realizado 162 medidas de **exhalación de  $^{222}\text{Rn}$** , distribuidas en 49 puntos de la **balsa de fosfoyeso** de Fertiberia con potencial uso agrícola, distinguiendo tres áreas, según normativa US-EPA. Los valores, como cabía esperar, muestran una elevada dispersión ( $510 \pm 470$ ,  $250 \pm 270$  y  $360 \pm 170$   $\text{Bq h}^{-1} \text{m}^{-2}$  para las zonas 1, 2, y 3, respectivamente), pero no superan el límite de  $2664$   $\text{Bq h}^{-1} \text{m}^{-2}$  contemplado en la norma US-EPA para la retirada de material de un apilamiento de fosfoyeso. El análisis de trampas de radón emplazadas sobre macro-grietas o en superficie de fosfoyeso removida, no ha revelado ningún efecto significativo de estos factores en la tasa de exhalación de  $^{222}\text{Rn}$ . El estudio de la tasa de exhalación de  $^{222}\text{Rn}$  a distintas escalas espaciales (0.1, 0.75, 60 y 200 m) muestra que la desviación estándar de los datos de exhalación normalizados es independiente de la escala y en torno a 0.5. La reproducibilidad de la medida con el método de las trampas de Rn ha sido probada en condiciones de laboratorio, y los resultados del método han sido contrastados con el método de la cámara de exhalación (trabajos realizados en colaboración con el Instituto de Biofísica de la Universidad de Salzburgo). Los estudios experimentales sobre exhalación de  $^{222}\text{Rn}$  en columnas de fosfoyeso sugieren que sólo el horizonte superficial (de varias decenas de cm) contribuye de forma efectiva a la exhalación de Rn en las balsas de fosfoyeso, y que la principal fuente de variabilidad en la tasa de

exhalación a escalas espaciales de 0.1-1.0 m debe atribuirse a la variabilidad en estas mismas escalas espaciales en la estructura de poros y de micro y meso-grietas. A escalas espaciales de decenas de metros, la variabilidad en la concentración de  $^{226}\text{Ra}$  y en el contenido de humedad del fosfoyeso contribuyen a la dispersión de valores en la tasa de exhalación de  $^{222}\text{Rn}$ . Finalmente, a escalas mayores (de centenares de metros) la diferente tipología de zonas (roturada, no roturada y taludes) contribuye a la dispersión de valores en la tasa de exhalación de  $^{222}\text{Rn}$ .

Se han realizado los **muestreos de fosfoyeso** previstos para en la balsa de fertiberia. Con 20 muestras superficiales (0-30 cm) y 20 calicatas a tres niveles (0-30 cm, 30-60 cm y 60-90 cm). Los análisis radioquímicos, muestran *concentraciones medias de  $^{226}\text{Ra}$*  de  $720 \pm 260$   $\text{Bq kg}^{-1}$  y  $690 \pm 180$   $\text{Bq kg}^{-1}$  (peso seco), para las zonas 1 y 2, respectivamente. Estos valores son superiores al límite de  $370$   $\text{Bq kg}^{-1}$  establecido por la EPA para su uso agrícola<sup>1</sup>. Las concentraciones medias de  $^{210}\text{Po}$  son de  $660 \pm 160$   $\text{Bq kg}^{-1}$  y  $575 \pm 95$   $\text{Bq kg}^{-1}$ , para las zonas 1 y 2. La concentración de  $^{238}\text{U}$  en la zona 1 es de  $170 \pm 110$   $\text{Bq kg}^{-1}$ , y de  $160 \pm 80$   $\text{Bq kg}^{-1}$  para la zona 2. Los cocientes isotópicos  $^{238}\text{U} / ^{234}\text{U}$  resultan de  $0.97 \pm 0.03$ , lo que denota situación de equilibrio secular. Las concentraciones de  $^{210}\text{Pb}$  medidas por espectrometría gamma en algunas muestras resultan similares a las del  $^{210}\text{Po}$ . El  $^{226}\text{Ra}$  y sus descendientes (particularmente,  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  y  $^{210}\text{Po}$ ) y también los isótopos de uranio, se encuentran en el fosfoyeso en concentraciones un orden de magnitud superior a las habituales en suelos de marismas.

Los análisis de metales pesados en las muestras de fosfoyeso (realizadas por un método de digestión ácida pseudototal) revelan concentraciones de **Cd** del orden de 2 ppm, también un orden de magnitud superior a las concentraciones habituales de este elemento en suelos de la zona. Este analito, junto con los radionúclidos antes mencionados (nótese que el  $^{238}\text{U}$  puede determinarse también por ICP-MS) serán los principales analitos de interés en la evaluación de eventuales riesgos en la aplicación del fosfoyeso. Para el resto de analitos considerados en los análisis por ICP-MS (hasta 25), las concentraciones son, por término general, del mismo

<sup>1</sup>En realidad, este límite se ha adoptado con carácter general, y sólo tiene justificación cuantitativa para la aplicación en construcción, en la que la dosis conjunta debida al Ra, sus descendientes,  $^{40}\text{K}$  y Th puede alcanzar 1 mSv/a.

orden que las reportadas en otros trabajos (CSIC, 2003) y, habida cuenta de la dilución que supone la aplicación del fosfoyeso como enmienda en suelo, su aporte no se considera cuantitativamente significativo. No obstante, el fosfoyeso puede tener efectos indirectos favoreciendo o inhibiendo la movilidad de algunos elementos en el sistema suelo-agua-planta.

## Ensayos de campo

Para la realización de los ensayos de campo se ha utilizado una superficie de 6 ha de una parcela situada en el sector BXII de la zona regable por el canal del bajo Guadalquivir, zona conocida popularmente como "Las Marismas de Lebrija". Se trata concretamente de la parcela nº 4085, según la numeración del área, situada en el entorno conocido como la Señuela. En esta parcela se vienen realizando ensayos controlados de aplicación de fosfoyeso desde 2003.

Se ha establecido un ensayo con dos tratamientos: el control (C) y la enmienda con fosfoyesos (Y) a razón de 25 Mg/ha. Los tratamientos tienen cada uno tres repeticiones. Las parcelas elementales de cada repetición tienen una superficie de 0.5 ha.

Se han realizado **muestreos de suelo** en la parcela experimental, tomando calicatas en malla a 0-30, 30-60 y 60-90 cm en varias campañas (con hasta 54 muestras por campaña): septiembre de 2004 (antes de la aplicación de fosfoyeso), octubre de 2004 (tras la aplicación de la enmienda) y febrero de 2006; y se dispone de colecciones de muestras de suelos de esta parcela tomadas en los años 2003 y 2004. Se han determinado los *parámetros de interés agronómico* (pH, CE, CO, MO, P-Olsen, Carbonatos, nitrógeno y cationes). La humedad relativa crece con la profundidad, desde valores 13-15% en el horizonte 0-30 cm hasta alcanzar valores de 20-28% en el intervalo de 60-90 cm. El pH resulta bastante uniforme, con un valor medio de 8.4. La conductividad eléctrica crece con la profundidad, mostrando la influencia de la capa freática salina. El Na y el Mg muestran un fuerte incremento de su concentración con la profundidad, mientras que la concentración de K no muestra variaciones significativas. La aplicación de fosfoyeso supone un incremento significativo en la concentración de Ca en pasta saturada en el horizonte 0-30 cm del suelo. A profundidades mayores no se aprecian diferencias significativas entre las parcelas de

fosfoyeso y las de control. En el ensayo, si bien el valor medio de la razón de absorción de Na en el horizonte 0-30 cm del suelo es menor en las parcelas tratadas que en las de control, la dispersión estadística no permite concluir diferencias significativas en las condiciones y rango temporal del ensayo. Tampoco se pueden determinar diferencias significativas en el P-Olsen.

Los análisis de Na y Ca (por absorción atómica) en las muestras de aguas de drenaje, revelan que las pérdidas medias de Na fueron de  $400 \pm 50 \text{ kg ha}^{-1}$  y  $500 \pm 200 \text{ kg ha}^{-1}$  para las parcelas de control y las tratadas con fosfoyeso, respectivamente. Este resultado viene a cuestionar la eficacia, en las condiciones de los suelos y de manejo actuales (particularmente del actual manejo del agua), del fosfoyeso como enmienda cálcica que reemplace eficazmente al Na del complejo de cambio en el suelo.

La aplicación de fosfoyeso como enmienda se realiza sobre parcela roturada, aplicando inmediatamente después subsolado. En estas condiciones las medidas de exhalación de  $^{222}\text{Rn}$  (78 medidas en 4 campañas) arrojan valores medios algo superiores en las subparcelas tratadas (promedios anuales de  $34 \text{ Bq h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  en las tratadas frente a  $24 \text{ Bq h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  en las de control), pero con mayor dispersión en los valores, y sin que se puedan concluir diferencias estadísticamente significativas en las condiciones del ensayo. La exhalación disminuye en todas las parcelas tras el subsolado. En cualquier caso, las mayores tasas encontradas ( $55 \pm 19 \text{ Bq h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ , en septiembre, antes de la aplicación) no superan los valores típicos de referencia para suelos (entre 40 y  $200 \text{ Bq h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  según Dueñas *et al.*, 1997).

Los **análisis** de las muestras de suelos **por espectrometría gamma** (40 muestras analizadas) y por métodos radioquímicos (36 muestras con determinaciones independientes de isótopos de uranio y de  $^{210}\text{Po}$ ) reflejan un enriquecimiento (con respecto a capas más profundas del suelo) en la capa arable (0-30 cm) de las concentraciones de  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Po}$ , isótopos de uranio y, presumiblemente,  $^{210}\text{Pb}$ , como consecuencia de las aplicaciones históricas de fosfoyeso. Las actividades de  $^{226}\text{Ra}$  y  $^{210}\text{Po}$  son tres veces mayores que las de  $^{238}\text{U}$  en la capa arable, lo que denota claramente el efecto del fosfoyeso (nótese que el uranio y sus descendientes están en equilibrio secular en la roca fosfatada, pero que alrededor del 85% del uranio se separa con el ácido fosfórico, mientras que alrededor del 90% del  $^{226}\text{Ra}$  permanece en el fosfoyeso). El estudio de las razo-



nes isotópicas en las capas más profundas del suelo (30-90 cm) indica que los anteriores elementos, aportados por la enmienda, también alcanzan esta zona del suelo. El conjunto de los datos es congruente con concentraciones autóctonas de  $^{238}\text{U}$  y sus descendientes alrededor de los  $9 \text{ Bq kg}^{-1}$ , siendo las concentraciones totales medidas el resultado de la superposición del aporte de una aplicación histórica acumulada de fosfoyeso equivalente a unas 15 enmiendas como las del presente ensayo (en consonancia con los tratamientos bianuales habituales en la zona). Este aporte, más concentrado en la capa arable, alcanza también a las capas más profundas.

Si bien el efecto del fosfoyeso resulta reconocible en las concentraciones de radionúclidos, los valores actuales de éstas están dentro de la zona media-baja de los valores medioambientales de referencia. Se obtienen así concentraciones medias en la capa arable de las parcelas tratadas con fosfoyeso de  $39 \text{ Bq kg}^{-1}$  para el  $^{226}\text{Ra}$ ,  $31 \text{ Bq kg}^{-1}$  para  $^{210}\text{Po}$  y  $12 \text{ Bq kg}^{-1}$  para  $^{238}\text{U}$ , siendo los valores medioambientales de referencia para estos radionúclidos de hasta  $70 \text{ Bq kg}^{-1}$ , con valores más frecuentes entre 20 y  $40 \text{ Bq kg}^{-1}$ .

Los análisis de metales pesados en las muestras del suelo revelan una situación similar para el Cd, con concentraciones en la capa arable de 0.2 ppm, casi el doble de las encontradas en capas más profundas. Aunque el Cd también se aporta con el fertilizante fosfatado, el aporte asociado a la enmienda de fosfoyeso es un orden de magnitud superior.

En cuanto a la distribución en profundidad, los análisis (al margen del Cd y U ya comentados) muestran una distribución uniforme, excepto el Sr y el Ni que muestran una tendencia decreciente con la profundidad, el primero, y creciente el último.

En cuanto a los niveles de concentraciones para aquellos analitos analizados y para los que hay establecidos valores umbrales para declarar un suelo agrícola contaminado, los niveles medidos de Pb, Zn, Cu, Cd, Tl y Co son un orden de magnitud inferiores dichos niveles máximos. Los niveles de As, Cr y Ni son unas 5 veces menores, y los de V inferiores en un factor 2. Tomando la referencia más conservadora del PNEC para el Cd, establecida en 1 ppm, los valores actuales, de 0.2 ppm quedan por debajo de dicho límite.

Se ha puesto a punto un dispositivo de **monitorización de los caudales** de drenaje, de invención propia, basado en el principio de aforo por vertee-

dero de ranura (practicada en tubo en U), con lectura de niveles de lámina libre de agua por medio de sensor de ultrasonidos. Se han fabricado 6 dispositivos que, tras ser calibrados en laboratorio, han permitido monitorizar los episodios de riego de algodón (2005) en las 6 parcelas de interés (control y tratadas con fosfoyeso). Por otra parte, se ha construido un sistema de control de drenaje por unión de drenes con válvula de compuerta, junto con otros seis medidores de caudal, para la realización de un ensayo de drenaje controlado en una parcela de la zona. El ensayo, cuya fase de campo concluirá en octubre de 2006, pretende evaluar la viabilidad de este tipo de control de drenaje para reducir las pérdidas de agua de riego y de nutrientes y elementos traza.

Se han medido concentraciones de **22 metales en muestras de aguas de drenaje** recogidas en la parcela experimental durante las campañas de riego del algodón de 2003 (riego por surcos, 108 muestras), remolacha de 2004 (riego por surcos, 168 muestras) y algodón de 2005 (riego por surcos, 46 muestras compuestas y 128 muestras para el seguimiento en detalle de concentraciones durante episodios de riego). El Cd, presente en el fosfoyeso en concentraciones unas diez veces superiores a las del suelo, no aparece en las aguas de drenaje (MDL 0.2- 0.4 ppb). Sólo se reportan concentraciones de los metales que pueden determinarse por encima del MDL. Para aquellos metales que la normativa USEPA establece límites de concentraciones para aguas potables, las concentraciones medidas en las aguas de drenaje están generalmente dentro de esos límites (que solo se usan aquí como referencia). En ocasiones los niveles de As, Se y U los superan ligeramente. Dentro de la variabilidad que muestran los datos, no puede observarse un efecto claro del fosfoyeso en el incremento de las concentraciones de los analitos estudiados en las campañas de 2003 y 2004. En la campaña de 2005 se pueden apreciar incrementos muy ligeros en las concentraciones de Fe, Co, Ni, Sr y U en las subparcelas con tratamiento de fosfoyeso. En la situación actual las concentraciones de isótopos de uranio en las aguas de drenaje, si bien no representan ninguna preocupación desde el punto de vista medioambiental, sí son superiores a las que pueden encontrarse en la mayoría de sistemas acuáticos naturales no perturbados. Las concentraciones de  $^{226}\text{Ra}$  medidas en las aguas de drenaje de 2005, no permiten determinar diferencias significativas entre las subparcelas tratadas y las de control, y los niveles medios, de unos  $4 \text{ mBq/L}$  se co-

rresponden con los de aguas naturales no contaminadas. Para la mayoría de los analitos las concentraciones en aguas de drenaje están dominadas por el efecto de dilución de las concentraciones conforme aumenta el caudal instantáneo de drenaje.

## Transferencia a planta

Los **experimentos de transferencia suelo-planta** se han realizado en macetas de 5 y 15 L, con suelo de la parcela de ensayos (subparcelas de control), acondicionado con perlita (1/3 en volumen) y aplicando 1,3 y 10 dosis de fosfoyeso (1 dosis equivale a una aplicación estándar de 20 T/ha), más una línea de control. El cultivo ha sido tomate industrial, de la misma variedad cultivada en la zona. Se ha trabajado con 6 réplicas, y todo el experimento se ha duplicado para añadir al suelo un aporte controlado de metales pesados (Tl, Ag, Sb, Se y Cd). A su vez, este diseño experimental se ha preparado para las macetas de 5L (con recogida de planta antes del fruto) y 15 L (llegando a la fase de fruto). Se han analizado aguas de drenaje (recogidas en cada riego), tejido vegetal, fruto y suelo (en proceso), determinándose concentraciones de metales (ICP-MS) y de  $^{226}\text{Ra}$ .

Tras cuatro meses de cultivo, la alta dosis de fosfoyeso en suelo (T3) favoreció, respecto al tratamiento control, el crecimiento de hojas y el número de frutos, así como la acumulación de materia seca en la planta, tanto de la parte no generativa (hojas y ramas) como de la parte generativa (frutos). Asimismo, este tratamiento T3 incrementó el volumen de agua consumida por las plantas y redujo el volumen de agua drenada por las macetas, aumentando así la eficiencia del uso del agua. La conclusión más inmediata que se puede obtener de estos resultados es que la presencia de cantidades de fosfoyeso en el suelo no afecta negativamente al crecimiento de las plantas ni a la producción de frutos, e incluso en determinados parámetros se observa un efecto favorable.

La aplicación de la enmienda de fosfoyeso tiene el efecto obvio de elevar las concentraciones de Cd y U (y Ra) en suelo. Sobre el resto de analitos presentes inicialmente en el suelo, sus concentraciones (valores medios de 8 medidas independientes) no varían de forma significativa con la dosis de fosfoyeso aplicada, si bien se ha de notar la alta dispersión en los valores. Se han medido concentraciones

medias por debajo del 80% de las correspondientes a las muestras de control para el Ti y el B.

De los elementos añadidos en la solución trazadora, el tamaño de muestra para análisis (0,2 g) no ha resultado suficientemente representativo, encontrándose una gran dispersión en las concentraciones. Sí es posible un estudio comparativo entre distintos elementos, que revela que el grupo formado por Ag, Cd y Tl muestran un mismo nivel de fijación al suelo, mientras que el nivel de fijación del Se se sitúa entre el 50 y el 70% de los anteriores. El Mo no se incorpora de manera significativa al inventario del suelo, pues su forma aniónica favorece la lixiviación durante el riego. El nivel de fijación del Tl y la Ag muestra una correlación positiva con la dosis de fosfoyeso.

La concentración de  $^{226}\text{Ra}$  en fruto ha estado en todos los casos bajo el límite de detección (MDL 0.5 mBq/g), al igual que el  $^{238}\text{U}$  (MDL 0.02 ppm –peso seco). La concentración de Cd y U en tejido vegetal sí resulta cuantificable, mostrando una tendencia de crecimiento con la dosis de fosfoyeso. Para el caso del fruto, la concentración de Cd presenta una correlación positiva con la concentración de Cd disponible en suelo. En todos los casos, las concentraciones de Cd en fruto están por debajo de los límites máximos establecidos por la normativa europea. Una extrapolación de los resultados obtenidos indica que, en primera aproximación, se requieren del orden de 50 dosis de fosfoyeso (unos 100 años según los usos habituales) para elevar la concentración de Cd en tomate hasta los citados límites.

Dentro del grupo de elementos añadidos en la solución trazadora, en todos los casos se observa un incremento de la transferencia neta a planta. Respecto al efecto del fosfoyeso, dentro de la dispersión estadística, no puede concluirse ningún patrón de comportamiento sistemático, salvo para el caso del Se, en el que se observa una correlación negativa entre sus concentraciones medias en planta y la dosis de fosfoyeso. Para el fruto la situación resulta similar, pero aquí sí se puede resolver el efecto del fosfoyeso sobre la acumulación de Mo, con un máximo entorno a los 200 g de fosfoyeso aplicado (en macetas de 15 L).

La cantidad añadida de Cd con la solución trazadora sube la concentración de Cd en suelo a 1 ppm (el valor establecido como PNEC para este elemento), y las concentraciones resultantes en fruto, alrededor de 60 ppb expresadas en base a peso húmedo, sí superan el límite de concentración esta-

blecido por la normativa europea, lo que refrenda el uso de ésta referencia de PNEC.

En relación al resto de analitos, no aportados de manera significativa por el fosfoyeso ni por la solución trazadora, sus concentraciones en fruto (valores medios de 8 medidas independientes) no varían de forma significativa con la dosis de fosfoyeso aplicada, si bien se ha de notar la alta dispersión en los valores.

El estudio de las aguas de drenaje se ha limitado a las macetas de 5 L. Las cantidades totales lixiviadas son, en todos los casos, inferiores al 1% de la cantidad total de elemento presente en la maceta. No se ha observado ninguna correlación entre la cantidad lixiviada y la dosis de fosfoyeso para ninguno de los analitos estudiados. La solución trazadora incrementa los flujos de todos los analitos presentes en la misma (de mayor a menor Mo > Ag > Sb), alcanzando hasta el 5% de la masa total disponible para el Mo. La solución trazadora tiene un efecto sobre el uranio presente en el suelo, favoreciendo su lixiviado (que sí está correlacionado con la dosis de fosfoyeso, ya que éste aporta U al suelo), plausiblemente por la formación de nitrato de uranilo.

Del balance total de Cd en el sistema se obtiene que el factor de extracción de Cd por el cultivo (en plantas no trazadas) se sitúa entre el 4.4% y el 6.3%, acumulándose fundamentalmente en la parte no generativa de la planta. La extracción por fruto varía entre el 0.6 y el 1.0 %, con una correlación positiva con la dosis de fosfoyeso aplicada. Los factores de concentración en fruto y en la parte no generativa de la planta son similares, en la horquilla del 0.23 a 0.35.

En el tomate procedente del muestreo de campo, las concentraciones de  $^{238}\text{U}$  quedan por debajo del MDL, y las de Cd están en el rango de 0.1 a 0.37 ppm, referidas a peso seco, o de 6 a 22 ppb referidas a peso húmedo (el límite de concentración fijado por la directriz europea para este tipo de alimentos es de 50 ppb en peso húmedo), en buena correspondencia con los resultados de las muestras de control de los ensayos en microparcels.

La concentración de Cd en fruto muestra una correlación positiva con la concentración de  $^{226}\text{Ra}$  medida (por espectrometría gamma) en los suelos de las parcelas, lo que claramente se corresponde con el efecto acumulado de la aplicación de enmiendas de fosfoyeso.

Las concentraciones de Cd, referidas a peso seco, en muestras de tomate de mercado de diversas pro-

cedencias, se encuentran dentro de un rango de 0.014 a 0.058 ppm, por lo que son un orden de magnitud inferiores a las obtenidas en las muestras de tomate industrial de la zona de Las Marismas de Lebrija (entre 0.1 y 0.37 ppm, pero seco).

## Evaluación de la seguridad alimentaria y radiológica

Se ha revisado la normativa legal de referencia. El REAL DECRETO 824/2005, de 8 de julio, sobre productos fertilizantes (BOE 171 de 19 de julio de 2005) recoge expresamente el fosfoyeso dentro del grupo 7 (otras enmiendas) sin expresión de reservas por contenido en radionúclidos o metales pesados. El Reglamento (CE) 466/2001, modificado por el Reglamento (CE) No 78/2005 de la Comisión de 19 de enero de 2005 (DOCE 20-1-2005), fija el contenido máximo de determinados contaminantes en los productos alimenticios. En concreto, se fijan límites máximos de concentraciones de Hg, Pb y Cd en alimentos. La USEPA ha desarrollado una regulación específica para la distribución y uso agrícola del fosfoyeso [64 FR 5574 February 3, 1999], cuya redacción ha evolucionado en el tiempo, desde la absoluta prohibición de retirada del fosfoyeso de los apilamientos (1989), la inclusión de usos agrícolas y de investigación bajo ciertas restricciones (1992) y la reciente ampliación de los límites de uso en investigación (1999). Según esta norma, el fosfoyeso puede retirarse legalmente de una balsa o apilamiento y distribuido comercialmente para su uso agrícola si las concentraciones medias de  $^{226}\text{Ra}$  no superan el límite de 370 Bq/kg (10 pCi/g).

En este trabajo se han realizado 162 medidas de exhalación de  $^{222}\text{Rn}$ , distribuidas en 49 puntos de la balsa de fosfoyeso de Fertiberia con potencial uso agrícola, distinguiendo tres áreas, según método EPA 115. Los valores, como cabía esperar, muestran una elevada dispersión ( $510 \pm 470$ ,  $150 \pm 270$  y  $360 \pm 170$  Bq h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> para las zonas 1,2, y 3, respectivamente), pero no superan el límite de 2664 Bq h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> contemplado en la norma US-EPA para la retirada de material de un apilamiento de fosfoyeso.

Se han estudiado los niveles de  $^{226}\text{Ra}$  en aerosoles resultantes tras la aplicación de la enmienda con fosfoyeso, así como sus posibles efectos radiológicos en los trabajadores expuestos a los mismos. Para ello se tomaron varias muestras de aerosoles durante la aplicación de fosfoyeso en 2003. Las

mayores concentraciones de  $^{226}\text{Ra}$  se obtienen en la parcela tratada con fosfoyeso, a pie de parcela ( $3.80 \times 10^{-4} \text{ Bq m}^{-3}$ ). El cálculo de dosis se ha realizado por dos vías, ingestión de polvo (tragando saliva) e inhalación. En el primer caso, la dosis resultante oscila desde  $5.5\text{-}7.5 \times 10^{-5} \text{ mSv/a}$  en la cabina abierta del tractor a  $11 \times 10^{-5} \text{ mSv/a}$  a pie de parcela. Para el cálculo se ha supuesto una permanencia de 8 horas diarias durante 100 días en el año. En el segundo caso, la dosis resultante es de  $55.6 \mu\text{Sv/a}$  suponiendo una tasa de respiración estándar de  $1.6 \text{ m}^3/\text{h}$ . Las dosis resultantes no son significativas en ninguna de las dos situaciones.

En el periodo de observación, los valores medios de la tasa de exhalación en las subparcelas con fosfoyeso resultan de  $34 \text{ Bq h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  frente a  $24 \text{ Bq h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  en las parcelas de control. Estas tasas de exhalación no superan los valores típicos de referencia para suelos (entre  $40$  y  $200 \text{ Bq h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ; Dueñas *et al.*, 1997). También están dentro del rango de valores normales medioambientales las concentraciones en suelos de radionúclidos de la serie del  $^{238}\text{U}$ , así como los niveles de Cd.

En la situación actual las concentraciones de isótopos de uranio en las aguas de drenaje, si bien no representan ninguna preocupación desde el punto de vista medioambiental, sí son superiores a las que pueden encontrarse en la mayoría de sistemas acuáticos naturales no perturbados.

En la situación actual, las concentraciones de Cd encontradas en tomate industrial cultivado en la

zona, si bien están dentro de los límites máximos permitidos por la normativa europea, son mayores que las encontradas en tomates de otras zonas muestreados en mercado.

La contribución a la dosis radiactiva por ingestión de alimentos producidos en la zona se encuentra en la actualidad muy por debajo de los límites máximos permitidos.

La aplicación de fosfoyeso podría continuarse, en las dosis habituales, durante algunas décadas, sin que suponga riesgo para las personas o el medio ambiente.

En una aplicación más prolongada, la primera situación de preocupación se produciría por el incremento de la concentración de Cd en suelo y en tejido vegetal, pudiéndose vetar para consumo humano parte de la producción agrícola de la zona (la acumulación en planta depende del cultivo). Esta consideración se hace en función de los niveles de concentraciones máximas actualmente contemplados en la norma. Eventuales revisiones de la norma aminorando los niveles de concentraciones máximas permitidas reduciría el plazo para entrada en situación de riesgo.

La evaluación sobre seguridad radiológica debiera revisarse en una situación de aplicación de fosfoyeso prolongada durante varias décadas. También en esta situación debiera prestarse atención a la recalificación del uso del suelo.

# 1. Marco del Proyecto

## I. Marco del Proyecto

## 1.1. Objetivos y alcance

El objetivo general de este trabajo es la *evaluación, desde el punto de vista de calidad ambiental y de la seguridad alimentaria y radiológica, de la utilización agrícola de subproductos de la obtención de fertilizantes (fosfoyeso) en suelos de áreas mediterráneas* como enmienda de mejora de la composición y estructura del suelo. Dicha evaluación permitiría una posible revalorización y eliminación de unos residuos que suponen un serio problema de gestión, almacenamiento y que tienen un impacto en el medio ambiente y en la población circundante (impacto visual, zona sin otra posibilidad de uso, preocupación por efectos sobre la salud de metales pesados, radionucleidos,...). Una adecuada evaluación sobre el impacto en la cadena alimentaria garantizaría la inocuidad de este producto que se ha comprobado es una enmienda para la mejora de suelos drenados de marismas con problemas de sodificación y una posibilidad de reducción de procesos erosivos (y de contaminación asociada).

El presente proyecto está relacionado con el proyecto concertado con el IFPA de la Junta de Andalucía y la Universidad de Sevilla CO3-029.

## 1.2. Antecedentes

El fosfoyeso es un subproducto de la fabricación de ácido fosfórico a partir de rocas fosfatadas usando ácido sulfúrico. El residuo es esencialmente yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). A nivel mundial, la cantidad producida de fosfoyeso es superior a los 150 millones de toneladas y en España se producen anualmente del orden de unos 3 millones de toneladas de residuos que deben acumularse, esencialmente en la ría del Tinto y en la zona periurbana de la ciudad de Huelva. Esta cantidad de residuos causa, evidentemente, problemas importantes de gestión a la industria y de impacto ambiental. La proximidad de los residuos al casco urbano de Huelva es fuente de preocupación para la población, no sólo por el impacto estético en una zona periurbana, sino porque se trata de residuos de baja radiactividad.

### 1.2.1. Evidencias de la utilidad agrícola del fosfoyeso

La búsqueda de alternativas de uso que revaloricen los fosfoyesos tiene gran interés para la industria y para la sociedad en general. Su utilización en la

elaboración de firmes de carreteras y como enmienda agrícola resulta de gran interés, ya que, además de contribuir a la reducción del impacto ambiental de las balsas de residuos, se diluye la concentración de radionúclidos hasta niveles despreciables (Alcordero et al., 1998). A nivel agrícola, la utilización del fosfoyeso puede sustituir a la de yeso natural para fines agrícolas (Shainberg et al., 1989; Rechcigl et al., 1996). El efecto que la aplicación de un mejorante de la estructura como el fosfoyeso tiene sobre la producción agrícola ha sido estudiado sobre diversos cultivos y tipos de suelo (May y Mortwedt, 1986; Mullins y Mitchell, 1990; Alcordero y Rechcigl, 1993). En concreto, la aplicación de sales de Ca en suelos sódicos y ácidos constituye una práctica fundamental en su recuperación (Chang et al., 1991; Alcordero et al., 1998). Los suelos de la Marisma del Guadalquivir constituyen un caso representativo de recuperación de suelos salinos y sódicos para uso agrícola con importantes connotaciones de beneficio social. En la recuperación de dichos suelos, la eliminación del exceso de Na de cambio se ha realizado tradicionalmente con la aplicación de enmiendas cálcicas, y la que hasta el momento se ha mostrado más efectiva es el fosfoyeso procedente de la industria del fertilizante fosfatado de Huelva (Moreno et al., 1992; Andreu et al., 1996). Se trata, por tanto, de un producto que tiene gran interés para la producción agrícola en zonas con suelos salinos y/o sódicos. Por ello, los agricultores de las marismas del Guadalquivir se siguen mostrando muy interesados en su utilización.

Hasta ahora, la utilización agrícola y en obras de ingeniería civil resulta insuficiente para evitar que la cantidad de fosfoyeso acumulada se siga incrementando. Es interesante, por tanto, buscar nuevas alternativas de uso, incluso dentro del ámbito agrícola. Una posibilidad interesante de utilización, que en nuestro país no ha dado lugar a un uso apreciable del residuo, es la de mejorante de la estructura en suelos no sódicos pero que puedan presentar problemas de debilidad estructural (baja materia orgánica, descalcificación). En estos suelos, la reducción de la formación de costra superficial y la consiguiente mejora en la infiltración como consecuencia de la aplicación de este producto podría representar una posibilidad interesante para reducir escorrentías y pérdidas de suelo asociadas a este fenómeno (Gal et al., 1984; López-Bruna y Aragües, 1996). Yu et al. (2003) han comprobado recientemente el efecto que la aplicación de yeso tiene sobre el incremento en las tasas de infiltración y



la reducción de la erosión por escorrentía en suelos calcáreos no sódicos con bajo nivel de materia orgánica, una situación extendida en amplias zonas agrícolas del país. La utilidad que el fosfoyeso puede tener reduciendo las pérdidas de suelo en procesos de escorrentía resulta de gran interés en áreas mediterráneas, donde la erosión constituye el mayor problema ambiental asociado a la agricultura, pudiendo condicionar la sostenibilidad de los sistemas agrarios. Además de la posible pérdida de suelo, las pérdidas de nutrientes asociadas a procesos erosivos puede contribuir a fenómenos contaminantes (eutrofización). Existen evidencias de la utilidad del producto reduciendo pérdidas de suelo y nutrientes (Zhang et al., 1998). Otra propiedad interesante del fosfoyeso es su efecto incrementando la reserva disponible de fósforo en el suelo, como ha puesto de manifiesto Delgado et al., (2000a). En dichos trabajos se ha constatado que las enmiendas con fosfoyeso son más eficientes elevando la reserva disponible de fósforo que los fertilizantes comerciales (a igual cantidad de fósforo aplicado al suelo). Por ello, la aplicación de dicha enmienda podría contribuir a la mejora de la estructura y a cubrir las necesidades de fósforo del cultivo, lo que sería un argumento interesante para su utilización fuera de las zonas de suelos sódicos de la marisma.

La adición de enmiendas cálcicas a los suelos condiciona la dinámica del fósforo en los mismos. El incremento en la saturación por Ca como consecuencia del proceso de aplicación de enmiendas cálcicas aumenta la capacidad adsorbente de fósforo de las superficies activas del suelo (Smillie et al., 1987; Curtin et al., 1992). En los suelos calcáreos de áreas mediterráneas, entre los que se encuentran los de la Marisma del Guadalquivir, las formas dominantes de fósforo son los fosfatos de Ca de baja solubilidad (Delgado y Torrent, 2000; Delgado et al., 2000b). El incremento en la actividad de Ca como consecuencia de la adición de fosfoyeso puede incrementar la precipitación de dichos compuestos. El aumento de la capacidad adsorbente y de la tendencia a la precipitación tiene implicaciones agronómicas evidentes porque puede determinar una menor recuperación del fertilizante aplicado por el cultivo. Sin embargo, el aporte de fosfoyeso a dosis normales se ha mostrado muy efectivo para elevar la reserva disponible de fósforo (Delgado et al., 2000a), aunque los contenidos en fósforo pueden ser variables y por lo general bastante bajos (1 a 4 g kg<sup>-1</sup>). El fósforo que contiene el fosfoyeso está constituido por formas de alta solubilidad, esencialmente residuos de fosfato monocálcico

que no puede ser recuperado después del ataque de las rocas fosfatadas con sulfúrico. Las dosis usuales de enmiendas pueden ser equivalentes a la aplicación de 50 a 200 unidades fertilizantes de fósforo, y se ha constatado una correlación entre cantidad de enmienda recibida por los suelos y nivel de fósforo disponible medido como P Olsen (Domínguez, 1999). Será preciso estudiar el efecto sobre la reserva de fósforo asimilable para el cultivo y como el incremento en las formas de fósforo más lábiles puede condicionar las pérdidas por drenaje en los suelos de marisma, ya que dichas formas son las que determinan las descargas de fósforo a medios acuáticos (Delgado y Torrent, 1999, 2000)

El aporte de P en forma de fosfoyeso se ha mostrado más eficiente que la aplicación de fertilizantes comerciales, de tal manera que, para las mismas cantidades de P aplicadas, la fracción recuperable del fósforo aplicado como fosfoyeso es superior y sufre a medio y largo plazo una retrogradación menor que el fertilizante fosfatado comercial (Delgado et al., 2000a). Esto tiene indudables implicaciones prácticas, pues la aplicación de este subproducto representa, además de una enmienda eficiente en suelos, una fuente de fósforo disponible para el cultivo más eficaz que los propios fertilizantes fosfatados. Las razones para que el fósforo se mantenga más disponible para las plantas cuando es aplicado como fosfoyeso pueden ser:

- ❑ Fenómenos de competencia entre fosfato y sulfato por los lugares de adsorción, aunque dichos fenómenos sólo se han descrito bajo condiciones de suelos ácidos (Ryden et al., 1987; Geelhoed et al., 1997).
- ❑ En condiciones de suelos calcáreos, es posible que altas concentraciones de sulfato puedan suponer una menor adsorción inicial mientras se alcanza una situación de equilibrio.

Los sulfatos pueden interferir en la precipitación de fosfatos de Ca, que es el principal proceso implicado en la fijación de fosfatos en estos suelos, como suponen Delgado et al. (2000c; 2002).

## 1.2.2. Problemática del fosfoyeso como residuo

El fosfoyeso es generado como residuo en las fábricas de fertilizantes fosfatados que utilizan roca fosfatada como materia prima. Las concentraciones de <sup>238</sup>U en estas rocas son usualmente altas. Bolívar et al. (1996a) midieron concentraciones de <sup>238</sup>U en



roca fosfatada procedente de Marruecos y del Senegal (materia prima utilizada por las factorías de FORET y FERTIBERIA, en Huelva), encontrando valores entre 700 y 1000 Bq kg<sup>-1</sup>, mientras que las concentraciones de <sup>226</sup>Ra resultaron entre 1000 y 1300 Bq kg<sup>-1</sup>. Estos autores encontraron que alrededor del 85% del uranio presente en la roca fosfatada pasa al ácido fosfórico y al abono fosfatado, mientras que alrededor del 90% del <sup>226</sup>Ra permanece en los residuos de fosfoyeso.

Las industrias de FORET y FERTIBERIA en Huelva procesan anualmente 2 millones de toneladas de roca fosfatada y producen 3 millones de toneladas de fosfoyeso. Las concentraciones de radionúclidos naturales en estos fosfoyesos son unas 50 veces más altas que las que se pueden encontrar en los suelos del entorno. Por esta razón, en los últimos años se han venido estudiando profusamente los niveles y flujos de radionúclidos naturales en el entorno de la Ría de Huelva (Periáñez y García-León, 19993; Martínez-Aguirre y García-León, 1994; García-León et al., 1995; Bolívar et al., 1996b). Por la misma razón existe cierta preocupación en la opinión pública acerca de la seguridad de estos vertidos y se expresa la necesidad de recuperar el medioambiente afectado por la acumulación de estos residuos.

El uso del fosfoyeso como una enmienda en suelos agrícolas es una práctica que permite diluir las concentraciones de radionúclidos presentes en el residuo hasta alcanzar los niveles medioambientales habituales en la zona. Por tanto esta práctica contribuye a la eliminación del residuo al tiempo que aporta valor adicional a los agricultores.

Para la industria, el uso como enmienda del fosfoyeso representa una posibilidad interesante para eliminar un exceso de residuo, acumulado en grandes balsas con un impacto ambiental evidente y que ocasiona importantes problemas de gestión a las empresas fabricantes. Además del uso clásico como enmienda en suelos sódicos y ácidos, se plantean a tenor de lo expuesto en párrafos anteriores, como alternativas de uso y/o argumentos para incrementar su utilización: (a) su papel como mejorante de estructura superficial en determinado tipo de suelos de áreas mediterráneas (alfisoles con poca materia orgánica y descalcificación en el horizonte superficial) y (b) su efecto fertilizante incrementando la reserva asimilable de fósforo en los suelos. El control de la erosión y de los procesos contaminantes asociados a ella (contaminación agraria difusa) es un aspecto fundamental en la búsqueda de sistemas

agrarios sostenibles, y dicha preocupación se ha traducido en los últimos años en un gran esfuerzo técnico y científico por evitarla.

### 1.2.3. Estudios precedentes

Para prevenir riesgos ambientales y de salud pública, en los Estados Unidos el uso comercial de fosfoyeso para la agricultura está regulado, y sólo se permite si la concentración media certificada para el <sup>226</sup>Ra no supera los 370 Bq kg<sup>-1</sup> (USEPA, 1992). Sin embargo, Cancio et al. (1993) han medido concentraciones de <sup>226</sup>Ra entre 400 y 1000 Bq kg<sup>-1</sup> en los fosfoyesos producidos en las factorías onubenses. Más que la cantidad absoluta de radionúclidos aportada al suelo, desde el punto de vista de la seguridad radiológica, interesa conocer la concentración de estos radioisótopos que alcanzan las aguas de drenaje y el tejido vegetal. La adsorción de radionúclidos por los distintos componentes del suelo (arcillas, óxidos de hierro, carbonatos) puede contribuir a que sus concentraciones sean bajas en la solución del suelo, limitándose así las pérdidas por drenaje y la transferencia a las plantas. Alcordo et al. (1999) han realizado estudios sobre el impacto de la aplicación de fosfoyeso en suelos de Florida.

Miembros de los grupos de investigación de Agronomía y de Física Nuclear Aplicada han publicado resultados sobre los niveles de radionúclidos en suelos y aguas de drenaje en parcelas de las marismas de Lebrija tratadas con fosfoyeso (El-Mrabet et al. 2003). La superficie para el trabajo experimental era de 4 hectáreas, divididas en 8 parcelas elementales, a las que se han aplicado cuatro tipos de tratamientos distintos: estiércol (30 Mg ha<sup>-1</sup>), fosfoyeso (30 Mg ha<sup>-1</sup>), fosfoyeso (13 Mg ha<sup>-1</sup>) y por último la parcela testigo (sin enmienda). Los tratamientos fueron asignados al azar a las distintas subparcelas, con dos repeticiones por tratamiento. El estiércol es otra enmienda habitual en la zona (aunque su disponibilidad es limitada) y se ha seleccionado para comparar los efectos del fosfoyeso. Todas las subparcelas son rectangulares (250x20 m) y llanas, y están cruzadas longitudinalmente por tres drenes. Las aguas de drenaje se conducen hasta el río Guadalquivir por medio de un pequeño canal. Los tratamientos se han repetido durante dos años agrícolas consecutivos (1998/99 y 1999/2000) aplicando las enmiendas en el mes de octubre. En el primer año se cultivó remolacha azucarera, regán-

dose por aspersión; y en el segundo algodón, con riego por surcos.

El fosfoyeso usado en este trabajo tenía una concentración de  $^{226}\text{Ra}$  de  $510 \pm 40 \text{ Bq kg}^{-1}$ , concentración que queda por encima de los límites de  $370 \text{ Bq kg}^{-1}$  establecidos por la EPA para el uso del fosfoyeso en la agricultura en USA. La aplicación de  $26 \text{ Mg ha}^{-1}$  de fosfoyeso (tratamiento habitual en la zona), y supuesta su homogeneización en la capa arable de 30 cm, viene a incrementar en menos de un 6% el contenido natural de  $^{226}\text{Ra}$  de dicha capa (concentraciones medias de  $50 \text{ Bq kg}^{-1}$ ). No se observa ningún efecto del tratamiento de fosfoyeso en las concentraciones de  $^{226}\text{Ra}$  ni de  $^{238}\text{U}$  en las aguas de drenaje. El estudio de las razones isotópicas  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , con valores de 1.16, sugiere que la mayor contribución al uranio en las aguas proviene de los procesos de lixiviado de los suelos, más que una respuesta inmediata a los tratamientos con fosfoyesos o con abonos fosfatados (en ambos casos el cociente isotópico está próximo a la unidad). Las concentraciones de radionúclidos en el tejido vegetal han estado por debajo de nuestros límites de detección, excepto para el  $^{40}\text{K}$ . Se ha realizado una estimación de dosis muy conservativa, considerando como vía crítica de exposición el consumo de cangrejo rojo, que prospera en las zanjas de drenaje. La contribución a la dosis no supera los 5 mSv anuales.

La emanación de Radón en las balsas de fosfoyeso de FERTIBERIA ha sido estudiada por el grupo PIRA del CIEMAT en un informe para el Consejo de Seguridad Nuclear elaborado en 1998. La determinación de la emisión de radón se realizó mediante una técnica basada en la adsorción del gas sobre carbón activo durante un período de 24 horas. Los resultados obtenidos de la emanación sobre las balsas de fosfoyeso oscilan, para el área húmeda, en un rango comprendido entre 0.005 y  $0.026 \text{ Bq m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , con una media de  $0.017 \text{ Bq m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Según el informe, estos valores son comparables a los medidos en suelos considerados normales. En un área más antigua y seca de las balsas se han encontrado valores de  $0.34 \text{ Bq m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . El límite fijado por la EPA es de  $0.70 \text{ Bq m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , y establece una metodología de trabajo que debe seguirse para que el valor de emanación determinado resulte comparable con los límites fijados en la normativa. Recientemente, investigadores de las universidades de Huelva y Málaga han realizado nuevos estudios sobre la emanación de Rn en las balsas de fosfoyeso de Huelva (Bolívar, 2003) empleando una mayor

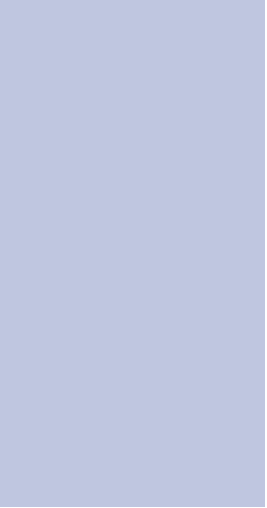
densidad de puntos de muestreo. Sus resultados muestran que los valores de exhalación de Rn en las zonas recuperadas y en recuperación son inferiores al límite fijado por la US Regulatory Guide 3.64 (1989).

### 1.3. Actividades

- ACTIVIDAD 1. Búsqueda de información bibliográfica y selección de parcelas experimentales.
  - a) El proyecto comprenderá estudios en una parcela experimental del Sector B XII de la Marisma de Lebrija (Sevilla), que comprende suelos representativos de las marisma recuperada del Valle del Guadalquivir.
- ACTIVIDAD 2. Caracterización de la enmienda a aplicar
  - a) Se realizará un muestreo de la zona de balsas de fosfoyeso de las que se vaya a retirar el material, aplicando la normativa de la EPA
  - b) Análisis de las muestras de fosfoyeso: radionúclidos ( $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{210}\text{Po}$  y  $^{210}\text{Pb}$ ) y metales pesados (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg y Cr)
  - c) Determinación de la emanación de radón en las balsas de fosfoyeso
- ACTIVIDAD 3. Caracterización de y seguimiento de las propiedades físicas y químicas del suelo en las parcelas experimentales
  - a) Toma de muestras de suelos. Se realizará una calicata en la localización donde se vayan a realizar los ensayos de campo al objeto de describir, clasificar y evaluar el suelo para su uso.
  - b) Análisis de las muestras de suelos: análisis de parámetros agronómicos, de radionúclidos y metales pesados.
  - c) Determinación de la emanación de  $^{222}\text{Rn}$  en los suelos agrícolas.
- ACTIVIDAD 4. Ensayos de aplicación de fosfoyeso en la marisma del Guadalquivir
  - a) Diseño experimental con repeticiones y controles para la aplicación de fosfoyeso en subparcelas.


- b) Seguimiento de drenaje y toma de muestras.
- c) Análisis de radionúclidos y metales pesados en muestras de suelo, aguas de drenaje y caracterización de los insumos.
- ACTIVIDAD 5. Transferencia a planta de metales pesados y radionúclidos asociados a la aplicación del fosfoyeso
  - a) Análisis de muestras de tejido vegetal en las parcelas de ensayo.
  - b) Muestreo en parcelas de la zona de Lebrija y muestreo de mercado (otras procedencias).
  - c) Ensayos en microparcelas.
  - d) Análisis de las muestras.
- ACTIVIDAD 6. Evaluación Radiológica: Estimación de dosis a los trabajadores y a la población
- ACTIVIDAD 7. Análisis y divulgación de los resultados.





## 2. ACTIVIDAD 1

### Búsqueda de información bibliográfica y selección de parcelas experimentales



2. ACTIVIDAD 1. Búsqueda de información bibliográfica y selección de parcelas experimentales

## 2.1. Información bibliográfica

El grupo dispone de una base bibliográfica actualizada en temas relacionados con la dinámica del fósforo, dinámica de nitrógeno y suelos salinos y sódicos y sobre técnicas de medida y estudios de dinámica de radionúclidos en el medio ambiente y, en especial, en el estudio del impacto de las industrias de fertilizantes onubenses. El PDI que participa en el proyecto mantiene actualizada la bibliografía científica relevante dentro de sus respectivos campos de especialidad. La Universidad de Sevilla cuenta con acceso online a las principales fuentes de información bibliográfica en el ámbito científico. A lo largo de la presente memoria se presentarán las referencias bibliográficas relevantes en cada punto.

## 2.2. Selección de la parcela experimental

La parcela experimental está situada en el sector BXII de la zona regable por el canal del bajo Guadalquivir, zona conocida popularmente como “Las Marismas de Lebrija”.

Las Marismas de Lebrija comprenden unas 13000 ha de suelos originariamente salino-sódicos recuperados para la agricultura gracias a la puesta en riego de estos terrenos con agua procedente del Canal del Bajo Guadalquivir, la instalación de un sistema de drenaje artificial subterráneo y a la realización de enmiendas periódicas con fosfoyesos procedente de las fabricas de fertilizante fosfatado de Huelva. Acciones, todas ellas, que permitieron el lavado de las sales nocivas de la zona radicular de los cultivos. Los suelos de este sector son suelos aluviales formados por acumulación de elementos finos depositados por el Río Guadalquivir en su antiguo estuario. Esto hace que sean suelos de textura muy arcillosa. Estas arcillas debido al ambiente salino del estuario en el que se depositaron se transformaron en arcillas sódicas, predominando las arcillas tipo illita. Actualmente, los suelos se clasifican como Aeric Endoaquepts (Soil Survey Staff, 1998), es decir, son inceptisoles, que presentan condiciones periódicas de hidromorfismo y reducción por debajo de la capa arable en la zona de oscilación de la capa freática, la cual está controlada por los drenes subterráneos. Una información más detallada sobre los trabajos de recuperación de estos suelos puede encontrarse en Moreno et al. (1981) y Domínguez et al. (2001)

Los trabajos de recuperación de esta zona se iniciaron hace unos 30 años, y en la actualidad estos terrenos permiten rendimientos agrícolas aceptables. Los principales cultivos de la zona son el algodón, la remolacha azucarera y los tomates para industria.

Las parcelas de la zona son parcelas rectangulares de 12 ha, las cuales son divididas por los agricultores, normalmente en dos hojas de 6 ha cada una o en tres hojas de 3 ha, para llevar a cabo sus rotaciones de cultivo. Todas las parcelas disponen de un sistema de drenaje subterráneo compuesto por drenes paralelos que en un principio estaban distanciados unos de otros 10 m, pero actualmente la mayoría de los agricultores han incluido un nuevo dren entre los anteriores quedando la separación actual en 5 m.

Para nuestra experiencia utilizamos una superficie de 6 ha de una parcela de la zona, concretamente la parcela nº 4085, según la numeración del área, situada en el entorno conocido como la Señuela (véase Fig. 2.1). Esta misma parcela estaba siendo usada hasta este año en una experiencia para ver el efecto de la aplicación periódica de diferentes enmiendas en las características físicas y químicas de los suelos y en el drenaje.

## 2.3. Diseño experimental. Tratamientos y dosis

El grupo de investigación inició trabajos en esta parcela en el año 2003. El 8 de abril de 2003 se aplicaron los siguientes tratamientos con tres repeticiones: Testigo, 25 Mg ha<sup>-1</sup> fosfoyeso y 30 Mg ha<sup>-1</sup> de estiércol y 30 Mg ha<sup>-1</sup> de carbocal. Las parcelas elementales fueron de 0.5 ha (20 X 250 m), de tal manera que la mayor longitud es paralela a las líneas de dren. Los suelos se caracterizaron antes de la aplicación, siguiendo la evolución de sus propiedades durante dos campañas agrícolas, en las que el cultivo fue algodón y remolacha, respectivamente, al tiempo que se registraban caudales de drenaje y se recogían muestras de aguas.

La selección de esta finca presenta el valor añadido de unos ensayos extendidos suficientemente en el tiempo, generando una base de datos de gran interés.

Se dispone de la siguiente colección de muestras correspondientes a los ensayos de 2003:

- Muestras de suelos de calicatas a tres profundidades (0-30, 30-60 y 60-90 cm) en tres

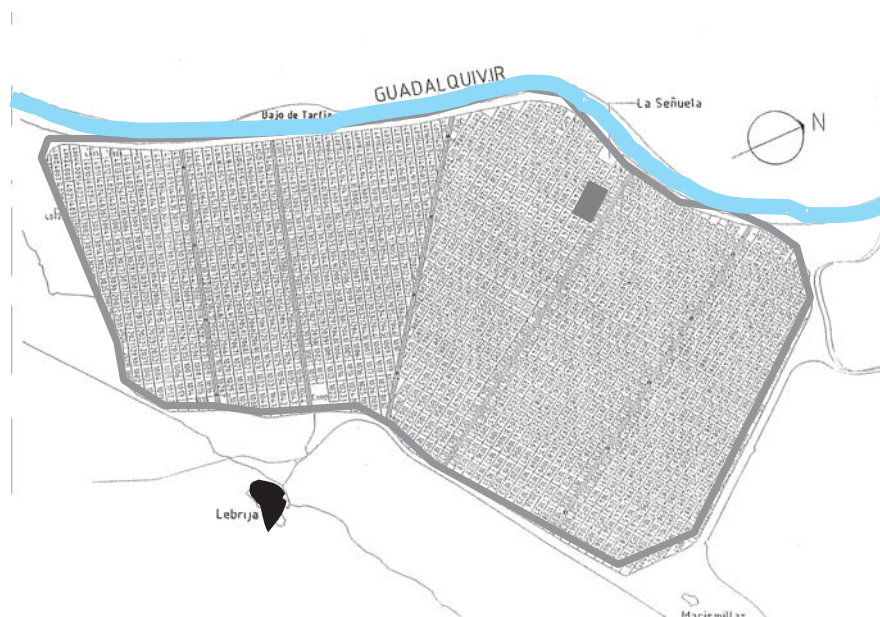


Figura 2.1: Plano con indicación de la situación de la finca experimental en el sector B-XII de las Marismas de Lebrija.

puntos (central y extremos) de cada parcela elemental.

- ❑ Muestras de agua de drenaje (de entre 50 y 100 mL) correspondientes a los distintos episodios de riego, con varias muestras por parcela elemental y episodio de riego.
- ❑ Algunas muestras de tejido vegetal y de las enmiendas aplicadas.

Esta colección de muestras es adecuada para la realización de análisis de radionúclidos y metales pesados, dentro de la planificación global del presente proyecto.

## Nuevo ensayo de campo

Se estableció un ensayo con dos tratamientos: el control (C) y la enmienda con fosfoyesos (Y) a razón de 25 Mg/ha. Los tratamientos tienen cada uno tres repeticiones. Las parcelas elementales de cada repetición tienen una superficie de 0.5 ha. Las 3 ha restantes de la superficie se pensaron en un principio dedicar a ensayos de drenaje controlado. En estos ensayos se pretende el cerrado de los drenes durante una parte de los riegos, práctica que po-

dría ser beneficiosa desde el punto de vista de ahorro de agua y de reducir pérdidas de nutrientes y otros agroquímicos en el drenaje. Finalmente estos ensayos de drenaje controlado se han trasladado a otra parcela de la misma zona para no interferir con la experiencia de los fosfoyesos.

La aplicación de la enmienda se realizó en el otoño del 2004 dejando la enmienda en la superficie del suelo empleando para ello un tractor con una tolva abonadora centrífuga.

Cada una de las parcelas del ensayo incluye tres drenes centrales separados entre sí 5 m, uno nuevo central y dos viejos. Para hacer el seguimiento del drenaje de las parcelas se procedió a la unión de dos de estos drenes, uno nuevo y otro viejo debido a la apreciable diferencia de funcionamiento entre ellos. A la salida de la unión de estos drenes se monta el dispositivo para medir los caudales y se realizan las tomas de muestras de las aguas del drenaje producido en las parcelas debidos a las precipitaciones y los riegos. La parcela se ha dedicado al cultivo del algodón en la campaña agrícola 2004-05 y a remolacha en la campaña 2005-06.



En la **Figura 2.2** se muestra una vista general de la parcela experimental, junto al santuario de La Señuela, y un detalle del canal que conduce hacia el río (marcado por la línea de árboles) las aguas de

drenaje. En la **Figura 2.3** se muestra el esquema de la disposición de las subparcelas de control y las tratadas con fosfoyeso, dentro de la parcela de ensayos.



---

*Figura 2.2. Vista general de la finca experimental, junto al santuario de La Señuela, y un detalle del canal que conduce hacia el río (marcado por la línea de árboles) las aguas de drenaje.*

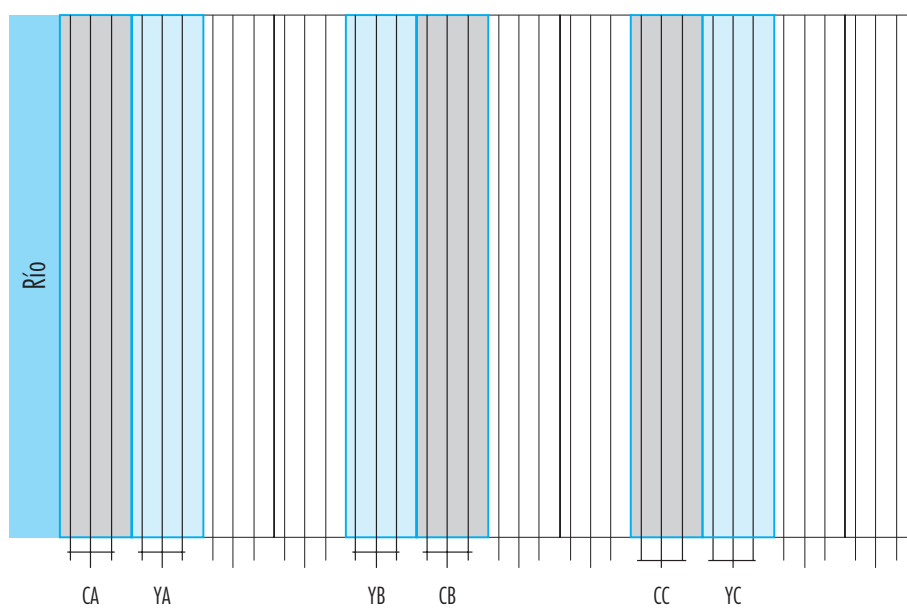
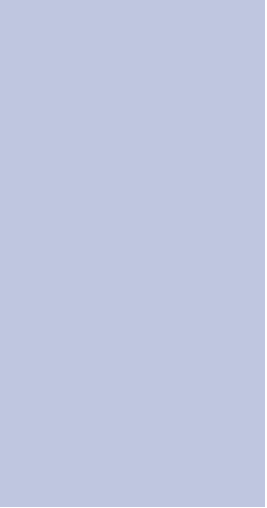


Figura 2.3. Esquema de la parcela experimental mostrando la distribución de las subparcelas de control (CA, CB y CC) y las tratadas con fosfoyeso (YA, YB y YC). Las dimensiones de las subparcelas son 20 x 250 m x m.



### 3. ACTIVIDAD 2

## Caracterización de la enmienda a aplicar



### 3. ACTIVIDAD 2. Caracterización de la enmienda a aplicar

### 3.1. Toma de muestras

En septiembre de 2004 se realizó la aplicación de fosfoyeso en la parcela experimental. Se tomaron muestras del fosfoyeso utilizado.

El 22-09-2004 mantuvimos una reunión de trabajo con la dirección de la Fábrica de Huelva, delimitándose como zona de estudio la balsa de fosfoyeso situada entre el embalse de vertidos y el embalse de seguridad. Esta zona, con una dimensión aproximada de 1 km<sup>2</sup> y un espesor de 6-8 metros, pudiera ser eventualmente dedicada a la retirada de fosfoyeso para uso agrícola.

El 02-02-2005 se realizó el primer muestreo en la balsa de fosfoyeso, dentro del área que había sido roturada con la finalidad de retirar fosfoyeso (práctica interrumpida en los últimos años). La malla de muestreo se define con un tamaño de celda de 50x75 mxm. En cada punto de muestreo se disponen tres trampas de Rn, distribuidas en una circunferencia de 35 cm de diámetro, en ángulos de 120° comenzando desde el norte geográfico. La localización de cada punto de muestreo se determina mediante GPS, y se toma un registro de temperatura y humedad durante las 24 horas del muestreo, a intervalos de 10 minutos. En cada uno de los 10 puntos de muestreo) se tomaron aproximadamente 3-4 kg de fosfoyeso de la capa superficial. En los sucesivos muestreos se utilizaron calicatas en los intervalos 0-30, 30-60 y 60-90 cm, realizando varias perforaciones hasta conseguir cantidades de muestra superiores a 1 kg.

En la primera campaña de muestreo se tomaron unos 300 kg de fosfoyeso para los ensayos de transferencia a planta en microparcels y para los trabajos de puesta a punto e intercomparación de métodos de medida de exhalación de <sup>222</sup>Rn que se realizan en colaboración con el grupo de Biofísica de la Universidad de Salzburgo (Austria).

Entre febrero de 2005 y abril de 2006 se han realizado diversas campañas de muestreo en las balsas de fosfoyeso, acompañadas de medidas de la exhalación de <sup>222</sup>Rn, con la distribución de puntos de muestreo que aparece en la **Figura 3.1**, y de acuerdo con el siguiente detalle:

- Campaña del 02-02-2005. Comprende los puntos PYZ1-P1 a PYZ1-P10 (balsa de fosfoyeso, zona 1, puntos del 1 al 10).
- Campaña del 10-05-2005. Comprende los puntos PYZ1-P11 a PYZ1-P20 (balsa de fosfoyeso, zona 1, puntos del 11 al 20).

- Campaña del 06-06-2005. Comprende los puntos PYZ2-P1 a PYZ2-P10 (balsa de fosfoyeso, zona 2, puntos del 1 al 10).
- Campaña del 27-06-2005. Comprende los puntos PYZ3-P1 a PYZ3-P10 (balsa de fosfoyeso, zona 3, puntos del 1 al 10).
- Campaña del 03-04-2006. Comprende los puntos PYZ2-P11 a PYZ2-P16 (balsa de fosfoyeso, zona 2, puntos del 11 al 16).

En cada punto se han realizado medidas de exhalación de Rn colocando tres trampas de carbón activado, con hasta tres réplicas en algunos puntos seleccionados, para el estudio de la variabilidad de la tasa de exhalación a distintas escalas espaciales. En los puntos de muestreo Y01 a Y10, y en los de la zona YZ3, se tomaron muestras de fosfoyeso en superficie (0-5 cm), mientras que en el resto se realizaron calicatas tomando muestras a tres profundidades distintas (0-30 cm, 30-60 cm y 60-90 cm). En los puntos YZ2-P11 a YZP2-P16 no se muestreo fosfoyeso.

La definición de las zonas 1, 2 y 3 se realiza atendiendo a los criterios del método EPA-115 para la determinación de la tasa de exhalación de <sup>222</sup>Rn en balsas de fosfoyeso. Atendiendo a un previsible comportamiento diferenciado en cuanto a la exhalación de <sup>222</sup>Rn se define la zona con superficie roturada (zona 1), zona sin roturar (zona 2) y taludes (zona 3). No se identifican zonas parcial o totalmente cubiertas por agua. La región delimitada por la línea de trazos en la **figura 1** corresponde a una zona perturbada por los trabajos de Fertiberia para la gestión de la balsa principal y la laguna auxiliar, llevados a cabo durante la vigencia temporal del presente proyecto. La **Figura 3.1** ilustra la distinción entre las zonas 1 y 2.

Tras su colección, todas las muestras de fosfoyeso fueron secadas en el laboratorio a 110 °C durante 24 horas, molidas y pasadas por un tamiz (<0.5 mm) antes de ser introducidas en un recipiente tipo Marinelli para su medida por espectrometría gamma, o introducidas en viales de 50 mL para la determinación de concentraciones de radionúclidos por técnicas radiométricas (en el Servicio de Radioisótopos de la Universidad de Sevilla). Alícuotas de 10-15 gramos se pasaron al Servicio de Investigación Agraria para la determinación de metales pesados por ICP-MS. Alícuotas no perturbadas sirvieron para la determinación del contenido en humedad.

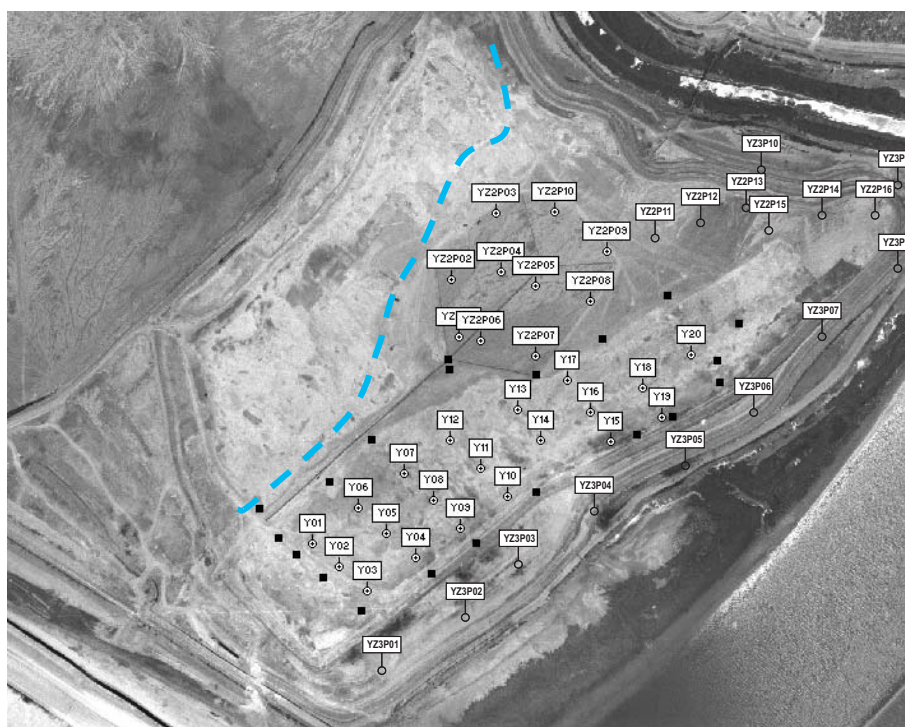


Figura 3.1: Balsa de fosfoyeso de FERTIBERIA, junto al río Tinto, y puntos de muestreo.

## 3.2. Análisis del contenido en humedad de las muestras de fosfoyeso

### 3.2.1. Método

Análisis por método gravimétrico en muestras desecadas en estufa 24 h a 100 °C. Realizado por el Servicio de Radioisótopos de la Universidad de Sevilla.

### 3.2.2. Resultados

Se recogen en la [Tabla 3.1](#).

Los resultados muestran un valor medio para el contenido de humedad del 19%, una desviación estadística de 3%, valor mínimo de 9.1% y máximo de 23%.

## 3.3. Análisis por espectrometría gamma de las muestras de fosfoyeso

### 3.3.1. Método

Para la realización de las medidas se utilizaron dos sistemas de espectrometría gamma con detectores semiconductor de germanio. Estos sistemas están especialmente diseñados y puestos a punto para la medida de emisiones gamma en muy bajas actividades y cubriendo el rango energético 20-200 keV. Ambos detectores fueron calibrados en eficiencia para la geometría de medida (recipiente Marinelli): El primero (detector ReGe) mediante simulación por el método de Montecarlo (Hurtado et al., 2004) y el segundo (detector Xtra) normalizando con la calibración del primero a través de la medida en ambos detectores de una misma muestra de fosfoyeso.

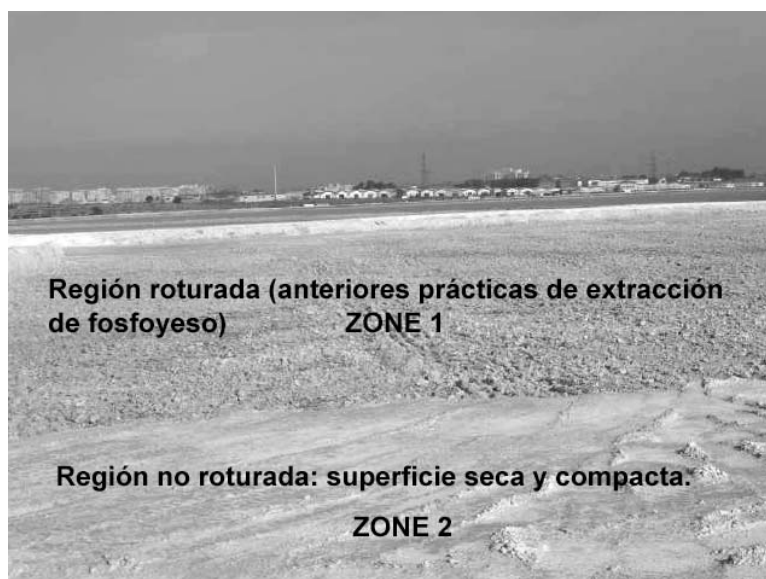


Figura 3.2. Imagen de las balsas de fosfoyeso mostrando la distinción de las zonas 1 y 2, con un previsible comportamiento diferenciado en cuanto a la exhalación de  $^{222}\text{Rn}$ . La zona 3 (no mostrada en la foto) corresponde a los taludes de la balsa de fosfoyeso (véase Fig.1).

La duración de las medidas fue de 24-48 horas debido a las bajas actividades presentes en ellos de los radionucleidos de interés. La determinación de las actividades específicas y el tratamiento de los espectros gamma para estas determinaciones se realizaron utilizando un software comercial especialmente adaptado y validado por nuestro grupo de investigación.

La espectrometría gamma es una técnica de análisis no destructivo que requiere una preparación simple de la muestra, y proporciona un análisis multielemental, pero restringido a aquellos emisores gamma presentes en la muestra en concentraciones superiores a los respectivos límites de detección. Los tiempos de recuento son grandes, y para bajas actividades las incertidumbres asociadas a la medida también son grandes. En este trabajo su aplicación ha sido puntual y preliminar, ya que para la determinación precisa de las concentraciones de los principales radionúclidos de interés ( $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Po}$  e isótopos de U), se han utilizado técnicas de espectrometría gamma y centelleo líquido, que se describen más adelante.

### 3.3.2. Resultados

Se recogen en la [Tabla 3.2](#) y corresponden a dos muestras de fosfoyeso utilizado como enmienda de los suelos.

La caracterización por espectrometría gamma del fosfoyeso utilizado como enmienda en algunas de las parcelas de la finca experimental indicó la presencia de elevadas concentraciones de  $^{226}\text{Ra}$  (480 Bq/kg) y  $^{210}\text{Pb}$  (560 Bq/kg) como elementos emisores gamma representativos de la serie del uranio (concentraciones un orden de magnitud superiores a las encontradas en suelos típicos no contaminados). Se observó además la presencia de concentraciones muy pequeñas de los descendientes de la serie del torio, y sobre todo de  $^{40}\text{K}$  (en este último caso la concentración es dos ordenes de magnitud inferior a la encontrada en suelos típicos no contaminados). Estos resultados, por otra parte, son totalmente concordantes con los obtenidos previamente a este proyecto en muestras superficiales de fosfoyeso procedentes de las balsas onubenses (Bolívar et al., 1996a y 1996b) y ratifican el papel clave del  $^{226}\text{Ra}$  (por sus concentraciones y su radiotoxi-

Tabla 3.1

Caracterización del contenido en humedad de las muestras de fosfoyeso (análisis realizados por el Servicio de Radioisótopos de la Universidad de Sevilla). Los códigos de muestra se corresponden con los mostrados en la Fig. 3.1.

MUESTRA	HUMEDAD (%)	MUESTRA	HUMEDAD (%)
YZ1-P11 (0-30 cm)	17,0	YZ2-P1 (0-30 cm)	14,7
YZ1-P11 (30-60 cm)	19,7	YZ2-P1 (30-60 cm)	21,4
YZ1-P11 (60-90 cm)	17,7	YZ2-P1 (60-90 cm)	20,1
YZ1-P12 (0-30 cm)	15,8	YZ2-P2 (0-30 cm)	14,0
YZ1-P12 (30-60 cm)	14,9	YZ2-P2 (30-60 cm)	17,1
YZ1-P12 (60-90 cm)	16,8	YZ2-P2 (60-90 cm)	21,6
YZ1-P13 (0-30 cm)	15,8	YZ2-P3 (0-30 cm)	13,2
YZ1-P13 (30-60 cm)	17,6	YZ2-P3 (30-60 cm)	17,6
YZ1-P13 (60-90 cm)	19,0	YZ2-P3 (60-90 cm)	21,9
YZ1-P14 (0-30 cm)	17,8	YZ2-P4 (0-30 cm)	20,9
YZ1-P14 (30-60 cm)	17,4	YZ2-P4 (30-60 cm)	22,0
YZ1-P14 (60-90 cm)	20,9	YZ2-P4 (60-90 cm)	22,9
YZ1-P15 (0-30 cm)	9,1	YZ2-P5 (0-30 cm)	20,7
YZ1-P15 (30-60 cm)	14,2	YZ2-P5 (30-60 cm)	23,0
YZ1-P15 (60-90 cm)	14,5	YZ2-P5 (60-90 cm)	23,0
YZ1-P16 (0-30 cm)	17,6	YZ2-P6 (0-30 cm)	15,3
YZ1-P16 (30-60 cm)	19,8	YZ2-P6 (30-60 cm)	20,5
YZ1-P16 (60-90 cm)	18,3	YZ2-P6 (60-90 cm)	20,2
YZ1-P17 (0-30 cm)	18,6	YZ2-P7 (0-30 cm)	12,7
YZ1-P17 (30-60 cm)	18,5	YZ2-P7 (30-60 cm)	20,5
YZ1-P17 (60-90 cm)	20,3	YZ2-P7 (60-90 cm)	22,7
YZ1-P18 (0-30 cm)	18,9	YZ2-P8 (0-30 cm)	20,9
YZ1-P18 (30-60 cm)	20,3	YZ2-P8 (30-60 cm)	21,2
YZ1-P18 (60-90 cm)	22,3	YZ2-P8 (60-90 cm)	20,6
YZ1-P19 (0-30 cm)	14,4	YZ2-P9 (0-30 cm)	20,6
YZ1-P19 (30-60 cm)	14,1	YZ2-P9 (30-60 cm)	20,3
YZ1-P19 (60-90 cm)	18,3	YZ2-P9 (60-90 cm)	21,9
YZ1-P20 (0-30 cm)	14,7	YZ2-P10 (0-30 cm)	20,6
YZ1-P20 (30-60 cm)	18,3	YZ2-P10 (30-60 cm)	22,6
YZ1-P20 (60-90 cm)	20,8	YZ2-P10 (60-90 cm)	20,9



Tabla 3.2  
Caracterización por espectrometría gamma del fosfoyeso utilizado en el tratamiento de las parcelas.

Muestra	$^{226}\text{Ra}$ ( $^{214}\text{Pb}$ ) (Bq/kg)	$^{210}\text{Pb}$ (Bq/kg)	$^{228}\text{Th}$ ( $^{228}\text{Ac}$ ) (Bq/kg)	$^{228}\text{Ra}$ ( $^{212}\text{Pb}$ ) (Bq/kg)	$^{40}\text{K}$ (Bq/kg)	$^{137}\text{Cs}$ (Bq/kg)
Fosfoyeso 1	483 ± 2	562 ± 13	6.4 ± 0.3	6.6 ± 0.2	8 ± 2	<0.5
Fosfoyeso 2	630 ± 4	N.M.	10.7 ± 1.3	8.9 ± 0.5	11 ± 4	1.1 ± 0.5

idad) en la evaluación de la seguridad radiológica en la aplicación de fosfoyeso como enmienda de suelos agrícolas recuperados en las marismas del Guadalquivir.

### 3.4. Análisis multielemental de las muestras de fosfoyeso por ICP-MS

#### 3.4.1 Método

##### Preparación de las muestras

Tras el preacondicionamiento de la muestra (seca, disgregado y tamizado), se procede a la digestión ácida, siguiendo un proceso estandarizado (USEPA 3051 – 3051A). Dicho método ha sido adaptado por Millestone para el digestor MW, disponible en el Servicio de Investigación Agraria. El método se resume sucintamente en lo que sigue:

En un vial de teflón con capacidad para 100 mL, previamente tarado, se introduce en su interior 0,2 g de suelo y se añaden 4,0 mL de ácido nítrico calidad suprapur. El vial se cerrado, y sellado, pasa al horno microondas, donde se procede a la digestión, siguiendo el programa recomendado por el fabricante, y que consiste en una rampa de temperatura de 20 °C a 220 °C durante 10 minutos y con una potencia máxima de aplicación de 1000 W, y un segunda etapa que consiste en mantener una temperatura constante de 220 °C durante 10 minutos, con una potencia máxima de aplicación de 850 W. Tras la digestión, se procede a la extracción de la alícuota producida (en esta etapa se añade entre 10 y 15 mL de agua ultrapura de 18 MΩ para lavar y recoger eventuales residuos adheridos a las paredes). El digerido se pasa por un filtro 20-25 μm y se pasa a un matraz aforado de 50 mL, enrasando con agua ultrapura de 18 MΩ. Las

muestras obtenidas deberán ser acondicionadas en TDS. Además, en estas muestras hay que a tener en cuenta otro factor importante, el pH. Este para ciertos componentes del ICP-MS no debe ser inferior 0,2, en cuyo caso se deben sustituir estos componentes por otros más robustos, tales como nebulizador y cámara de spray de teflón. Para el almacenamiento y conservación de la muestra, se trasvasa ésta a un frasco de plástico previamente limpiado (mediante el procedimiento de limpieza recogido en el método EPA) y se procede a la conservación en frío a 2 °C, hasta su análisis por ICP-MS.

Ha de notarse que este método es aplicable a la determinación de concentraciones *pseudototales* de elementos traza. La digestión total de la muestra requiere el ataque combinado de ácidos nítrico y fluorhídrico. No obstante, el método USEPA 3051 – 3051A es un método estandarizado y ampliamente utilizado que reporta los contenidos pseudototales, que son considerados de mayor relevancia en estudios ambientales, toda vez que la fracción residual no digerida difícilmente podrá llegar a estar biodisponible.

##### Análisis multielemental por ICPMS

En el Servicio de Investigación Agraria de la Universidad de Sevilla se sigue el método EPA 200.8 (DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS IN WATERS AND WASTES BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA - MASS SPECTROMETRY), complementado con varios analitos adicionales, siguiendo las recomendaciones del fabricante (Thermo Elemental). La cuantificación de un analito (o grupo de analitos) en una muestra (o grupo de muestras) con el método EPA 200.8 requiere de las siguientes muestras de referencia:

- Grupo de patrones (multielementales) de calibración (cubriendo el rango de concentraciones de interés)

**Tabla 3.3**  
Análisis de metales pesados por ICP-MS del fosfoyeso utilizado en el tratamiento de las parcelas (dos réplicas analíticas). Resultados en ppb. Análisis realizados por el Servicio de Investigación Agraria de la Universidad de Sevilla.

Analito \ Muestra	YESO-1	YESO-2
Be	451 ± 17	383 ± 18
Ti	31400 ± 1800	36300 ± 900
V	3100 ± 170	3900 ± 180
Cr	3700 ± 300	5000 ± 300
Fe	120000 ± 30000	162000 ± 8000
Co	ND	ND
Ni	900 ± 800	4500 ± 1200
Cu	1500 ± 300	4700 ± 140
Zn	ND	ND
As	550 ± 90	620 ± 130
Se	ND	ND
Sr	710000 ± 30000	680000 ± 30000
Mo	500 ± 70	410 ± 30
Ag	388 ± 13	397 ± 18
Cd	2190 ± 160	2080 ± 130
Sb	ND	ND
Cs	79 ± 9	93 ± 13
Ba	27900 ± 1200	28500 ± 1000
Tl	8 ± 2	9 ± 3
Pb	2300 ± 130	2480 ± 90
Th	1980 ± 90	1880 ± 110
U	15800 ± 900	15800 ± 900

1. ND: No Detectado.

2. Las incertidumbres corresponden a errores de recuento tras tres barridos.

3. Los resultados correspondientes al molibdeno se han incluido a efectos indicativos de orden de magnitud, pese a que las réplicas diferían en más de un 50% y por tanto los resultados no cumplen los patrones de calidad requeridos.

- ❑ Adición de estándares internos en todas las muestras
- ❑ Muestras de verificación de blanco, inicial (ICB) y cada 10 muestras (CCB).
- ❑ Muestras de verificación de calibración, inicial (ICV) y cada 10 muestras (CCV)
- ❑ Blanco de laboratorio (LB)
- ❑ Blanco de laboratorio fortificado (LFB)
- ❑ Muestras problema con adición de patrón (MX) - para el 10% de las muestras -.

Antes de una medida el equipo debe pasar un mínimo de 30 minutos de calentamiento y superar una rutina de sintonización y actualización de la calibración en masas. Después de cada experimento se requiere una rutina de limpieza con el plasma encendido.

El diseño del experimento y en análisis de los resultados (hasta la generación del informe final) son procesos laboriosos, que requieren de la intervención de personal especializado.

La aplicación de este método permite la determinación simultánea de la concentración de hasta 25 elementos, presentes en la muestra en cantidades traza.

### 3.4.2. Resultados

En el informe de mayo de 2005 se presentaron los resultados de análisis de elementos trazas por ICP-MS realizado en dos réplicas analíticas de muestras del fosfoyeso utilizado para la aplicación de la enmienda en la parcela experimental. Los resultados se muestran en la [Tabla 3.3](#), y constituirán una referencia para la batería de análisis realizados en el verano de 2006, y que se muestran en las [tablas 3.4.1 a 3.4.3](#). Estos análisis han sido realizados en el Servicio General de Investigación Agraria de la Universidad de Sevilla.

En las [tablas 3.4](#) se incorporan valores de referencia correspondientes a los análisis realizados por el CSIC en varias muestras de fosfoyeso de Huelva para el V Informe sobre Impacto Ambiental en Huelva (2003, [www.csic.es](http://www.csic.es)), siguiendo un procedimiento analítico diferente, consistente en la digestión total de la muestra en dos etapas:

a) La primera de ellas consiste en una extracción con ácido nítrico concentrado bajo presión y a 90 °C para extraer los elementos volátiles (As y Se principalmente).

b) Tras extraer el lixiviado por centrifugación a 3000 r.p.m. durante 20 minutos y lavar el residuo sólido recuperando las soluciones, el residuo no soluble es disuelto bajo presión y a 90°C mediante un ataque combinado con ácidos nítrico y fluorhídrico. Una vez disuelto los ácidos se evaporaron, mediante reducción a sequedad de la solución a 250°C, recuperando el gel de la digestión con ácido nítrico y agua MilliQ. Las soluciones obtenidas de las dos etapas se mezclaron en un matraz aforado y se enrasó a 100 ml con una concentración final de 5 % HNO<sub>3</sub> y una dilución de muestra de 1 a 1000.

El Be se encuentra en el fosfoyeso en concentraciones pequeñas, estando por debajo del límite de detección del método (MDL) en algunos casos, y con valores medios de 0.24 ppm en las muestras con concentraciones por encima del MDL. Hay buena correspondencia entre los dos grupos de análisis realizados en el SIA ([Tablas 3.3 y 3.4.1](#)). El informe del CSIC no reporta concentraciones de este elemento.

Las concentraciones de B ([Tabla 3.4.1](#)) resultan bastante homogéneas, con valor medio de 3000 ppm. No se observan diferencias significativas con la profundidad en las tres muestras YZP2. Este elemento no se reporta por el CSIC ni en los análisis previos del SIA ([tabla 3.3](#)). Para el Al, las concentraciones, con un valor medio de 2600 ppm muestran una dispersión mayor (desviación estándar de 800 ppm), y resultan compatibles con los valores reportados por el CSIC. Resultan también compatibles con esta referencia los rangos de concentraciones encontrados para V, Cr y Fe. Para el Ti no se dispone de datos en la referencia 1, pero el acuerdo interno (con la referencia 2) es aceptable.

Hay que notar una discrepancia de varios órdenes de magnitud con las concentraciones de Mn, que habría que atribuir a los distintos procedimientos analíticos seguidos. Así, este elemento debiera estar asociado a la fase residual que no logra digerirse con ácido nítrico, pero sí mediante un ataque combinado con ácidos nítrico y fluorhídrico.

En la [tabla 3.4.2](#) puede apreciarse un acuerdo razonable con los valores aportados por la referencia 1 (informe del CSIC) para los analitos Cu, Zn y Sr. Para el caso del As se evidencian problemas de pérdidas por volatilización en el proceso de digestión realizado en el SIA. El selenio podría estar afectado por el mismo problema, si bien no se dispone de datos para comparación en la referencia 1.

Tabla 3.4.1. Análisis de metales pesados por ICP-MS de muestras de fosfoyeso. Los códigos de muestra se corresponden con los datos en la Fig.3.1. La clave CORE indica que se trata de una muestra compuesta, obtenida a partir de tres muestras correspondientes a los horizontes 0-30 cm, 30-60 cm y 60-90 cm, respectivamente. Las tres muestras YZ1-P17 y las tres YZ2-P6 definen perfiles en profundidad con tres muestras (tomadas en los intervalos 0-30 cm, 30-60 cm y 60-90 cm). Resultados en  $\mu\text{g/g}$ . RSD < 10%. Análisis realizados por el Servicio de Investigación Agraria (SIA) de la Universidad de Sevilla con el método de digestión pseudo-total. La referencia 1 corresponde a la media de tres muestras analizadas por el CSIC con el método de digestión total en dos etapas (V Informe de Impacto Ambiental en la Ría de Huelva. 2003). La referencia 2 corresponde a la media de las dos muestras reportadas en la tabla 3, realizadas con el mismo método de digestión pseudo-total.

CLAVE MUESTRA	Be	B	Al	Ti	V	Cr	Mn	Fe
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
YZ1-P1	0,29	3069	1012	69	< MDL	32	2,4	749
YZ1-P3	0,39	3046	917	50	< MDL	26	2,0	750
YZ1-P5	0,38	3079	3575	43	< MDL	15	0,6	247
YZ1-P7	0,21	3109	1975	65	26	42	5,8	464
YZ1-P9 CORE	< MDL	3074	2966	55	< MDL	36	0,1	442
YZ1-P11 CORE	0,20	3048	2741	45	< MDL	14	1,3	373
YZ1-P13 CORE	0,27	3091	2371	38	< MDL	15	0,8	290
YZ1-P15 CORE	< MDL	3043	3078	35	< MDL	8	0,4	271
YZ1-P19 CORE	0,17	3058	3487	41	< MDL	8	0,2	272
YZ1-P17A	< MDL	3114	2683	40	< MDL	14	0,1	278
YZ1-P17B	< MDL	3033	2749	40	< MDL	19	0,5	300
YZ1-P17 C	0,26	2000	3353	36	< MDL	16	1,6	286
YZ2-P1 CORE	0,23	3065	2388	39	< MDL	16	3,3	703
YZ2-P3 CORE	< MDL	3144	2994	39	< MDL	11	0,3	260
YZ2-P7 CORE	< MDL	3085	3783	40	< MDL	11	0,1	232
YZ2-P9 CORE	0,12	3067	2982	40	< MDL	15	0,5	327
YZ2-P6 0-30	< MDL	3081	2170	23	< MDL	12	2,1	384
YZ2-P6 30-60	0,11	3120	3063	29	< MDL	13	0,4	282
YZ2-P6 60-90	0,31	3058	1914	83	53	31	0,7	483
valor medio	0,24	3020	2642	45	39	19	1,2	389
Desv. Est.	0,09	249	785	14	19	10	1,4	170
mediana	0,24	3069	2749	40	39	15	0,6	300
Referencia 1(3m)			1200		26	35	8100	498
Referencia 2 (2m)	0,42			34	4	4		141

Tabla 3.4.2. Como la tabla 3.4.1.

CLAVE MUESTRA	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sr	Mo
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
YZ1-P1	1,9	6,9	10,7	18	6,1	3,6	567	0,64
YZ1-P3	1,8	3,0	28,7	15	2,5	5,3	700	0,62
YZ1-P5	1,5	1,5	3,9	17	5,0	3,0	602	0,53
YZ1-P7	1,9	2,5	11,9	25	17,6	4,0	812	0,71
YZ1-P9 CORE	1,7	1,4	5,9	11	1,0	4,9	889	0,14
YZ1-P11 CORE	1,4	10,4	4,3	15	10,2	3,1	577	40,15
YZ1-P13 CORE	1,5	6,8	4,7	11	2,6	3,3	656	0,49
YZ1-P15 CORE	1,5	4,4	2,1	13	0,8	4,3	641	< MDL
YZ1-P19 CORE	1,5	2,5	2,9	8	0,9	4,1	635	0,19
YZ1-P17A	1,3	2,5	1,9	9	1,3	4,0	623	< MDL
YZ1-P17B	1,4	2,1	2,7	11	3,0	3,7	731	0,14
YZ1-P17 C	1,4	14,3	3,9	24	7,0	2,2	548	0,25
YZ2-P1 CORE	1,5	9,6	6,9	264	5,9	3,3	636	0,39
YZ2-P3 CORE	1,5	7,9	9,7	9	2,8	2,4	575	< MDL
YZ2-P7 CORE	1,5	1,7	2,6	7	1,9	3,6	657	< MDL
YZ2-P9 CORE	1,6	11,6	3,5	14	6,2	2,9	612	< MDL
YZ2-P6 0-30	1,4	4,4	12,1	9	1,4	4,0	633	0,28
YZ2-P6 30-60	1,3	2,6	2,7	10	5,9	2,5	510	0,18
YZ2-P6 60-90	1,7	2,8	5,1	21	16,3	2,9	611	33,7
valor medio	1,5	5,2	6,6	27	5,2	3,5	643	5,6
Desv. Est.	0,2	3,9	6,3	58	4,9	0,8	90	13,3
mediana	1,5	3,0	4,3	13	3,0	3,6	633	0,44
Referencia 1(3m)			10,2	55	66,1		645	
Referencia 2 (2m)		27	3,1		0,6		695	0,46

Tabla 3.4.3. Como la tabla 3.4.1.

CLAVE MUESTRA	Ag	Cd	Sb	Cs	Ba	Tl	Pb	Th	U
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
YZ1-P1	0,31	2,9	0,33	0,05	139	0,06	< MDL	5,1	15,8
YZ1-P3	0,47	1,6	0,96	0,08	119	0,07	< MDL	5,1	13,2
YZ1-P5	0,34	1,8	0,41	0,13	121	0,07	< MDL	7,0	16,9
YZ1-P7	0,38	3,0	0,50	0,05	105	0,10	< MDL	4,0	57,4
YZ1-P9 CORE	0,41	1,2	0,16	0,06	125	0,02	< MDL	4,6	22,5
YZ1-P11 CORE	0,33	2,3	0,24	0,06	57	0,02	< MDL	4,2	17,3
YZ1-P13 CORE	0,44	1,6	0,26	0,07	82	0,01	< MDL	4,9	16,4
YZ1-P15 CORE	0,35	1,3	0,10	0,04	150	0,02	< MDL	3,8	8,5
YZ1-P19 CORE	0,49	1,2	0,13	0,07	80	0,01	< MDL	4,3	9,2
YZ1-P17A	0,31	1,2	0,11	0,07	95	0,01	< MDL	2,6	14,0
YZ1-P17B	0,26	1,5	0,16	0,06	101	0,03	< MDL	3,2	19,4
YZ1-P17 C	0,48	2,1	0,32	0,08	56	0,01	< MDL	3,7	19,4
YZ2-P1 CORE	0,29	1,7	0,24	0,10	71	0,04	< MDL	3,2	16,3
YZ2-P3 CORE	0,26	1,4	0,22	0,02	49	< MDL	< MDL	2,5	15,2
YZ2-P7 CORE	0,31	1,3	0,12	0,06	48	0,01	< MDL	3,2	16,2
YZ2-P9 CORE	0,31	1,8	0,15	0,05	73	0,01	< MDL	2,4	18,1
YZ2-P6 0-30	0,17	1,4	0,15	0,06	36	0,03	< MDL	2,9	12,9
YZ2-P6 30-60	0,27	1,6	0,21	0,06	50	0,01	< MDL	2,3	15,4
YZ2-P6 60-90	0,83	2,2	1,03	0,06	81	0,04	< MDL	3,5	54,4
valor medio	0,37	1,7	0,31	0,06	86	0,03	< MDL	3,8	19,9
Desv. Est.	0,14	0,5	0,27	0,02	34	0,03		1,2	13,1
mediana	0,33	1,6	0,22	0,06	81	0,02	< MDL	3,7	16,3
Referencia 1(3m)		6,9					10,7		15,8
Referencia 2 (2m)	0,39	2,1		0,09	28	0,01	2,4	1,9	15,8

En la [tabla 3.4.1](#), las concentraciones de Cd medidas (valor medio 1.7 ppm) resultan inferiores a las de referencia en un factor 3, hecho que hay que atribuir a la digestión pseudototal realizada en el SIA frente a la digestión completa en dos etapas realizada para el informe del CISC. La misma situación debe estar afectando a los resultados de Pb. El acuerdo interno (con referencia 2) es razonable para todos los analitos agrupados en esta tabla. Es de notar, por último, el buen acuerdo entre las tres referencias en la determinación de concentraciones de U (valor medio 20 ppm, que se corresponde con 240 Bq/kg de  $^{238}\text{U}$ ).

De los análisis de metales pesados por ICP-MS cabe hacer notar que las concentraciones de Cd y U son un orden de magnitud mayores que las encontradas en los suelos de la zona, y las de Sr de 3 a 4 veces mayores. Como la aplicación de fosfoyeso como enmienda supone su dilución en el horizonte 0-30 cm en un factor  $> 100$ , nuestro primer nivel de interés se centrará en los analitos Cd y U, y en un segundo nivel de relevancia, los metales presentes en el fosfoyeso en concentraciones similares a las del suelo.

## 3.5. Análisis radioquímicos de las muestras de fosfoyeso

### 3.5.1. Método

#### Preparación de muestras de sedimentos para la medida de U y Po

##### Pretratamiento

En un vaso de teflón se pesa una cantidad de sedimento que puede variar entre 0,5 y 1,0 g, dependiendo de la concentración de actividad que se espera encontrar en la muestra. Para realizar esta estimación utilizamos resultados correspondientes a muestreos anteriores. A continuación se añade agua regia, mezclando  $\text{HNO}_3$  (c) y  $\text{HCl}$  (c) en una proporción 1:2, y se deja agitar y calentar suavemente durante 4 horas. Posteriormente se añade a la disolución agua oxigenada y ácido nítrico concentrado y se deja agitando, sin calentar, durante unas 12 horas. Por último, se añaden 30 ml de  $\text{HNO}_3$  8 M y se procede a su filtración para eliminar la materia insoluble.

Finalmente, hemos comprobado que con este tratamiento de digestión ácida es innecesario eliminar previamente por calcinación el contenido en materia orgánica del sedimento. Hemos realizado la determinación de la concentración de actividad de uranio en dos alícuotas de una misma muestra. A una de ellas se le ha introducido un paso de calcinación previa y a la otra no. Los resultados obtenidos para las dos alícuotas son similares.

Al no ser necesario realizar una calcinación previa de la muestra, el método hace posible la medida simultánea de uranio y polonio a partir de la misma alícuota. Como es sabido, un incremento de temperatura en la muestra daría lugar a pérdidas de polonio, dado el carácter volátil de este elemento.

#### Precipitación de actínidos y polonio

Nosotros hemos optado por la más ampliamente utilizada para la concentración de los actínidos en muestras acuosas, que es la coprecipitación con hidróxido férrico,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Mediante la adición de  $\text{NH}_3$ , junto al  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  precipitan también los actínidos y el polonio, formando una suspensión que se deja depositar durante 24 horas, antes de eliminar el líquido sobrenadante, para evitar en lo posible pérdidas de precipitado. Una vez transcurrido ese periodo de espera, se procede a extraer por gravedad la mayor parte del sobrenadante, mediante un tubo de pequeño diámetro. Una vez que el volumen de muestra se ha reducido al mínimo posible, el resto del sobrenadante se elimina por centrifugación.

Por último, el precipitado se seca en una estufa y, una vez seco, se disuelve en 10 ml de  $\text{HNO}_3$  8M.

#### Separación química de U y Po

Una vez disuelto, el precipitado se somete a un procedimiento radioquímico con el objetivo de eliminar el torio presente en la muestra y aislar y concentrar secuencialmente el polonio y el uranio. El método que hemos utilizado se basa en la propiedad que poseen estos elementos de ser absorbidos por disolventes orgánicos. Concretamente, los isótopos de uranio y torio se han extraído de forma selectiva mediante el empleo de tributilfosfato (TBP) en diversos procesos de extracción solvente. En la [figura 4.2](#) mostramos un esquema de este método, desde la precipitación de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  hasta la obtención de las fuentes radiactivas de uranio y polonio.

Una vez disuelto el precipitado, se añaden a la muestra 10 ml de  $\text{HNO}_3$  8M, se pasa la muestra a

un embudo de decantación que contiene 5 ml de TBP, y se facilita que entren en contacto agitando durante cinco minutos, pues ambas soluciones no son miscibles entre sí, apareciendo en el embudo dos fases, fase acuosa y fase orgánica. De esta forma se favorece la transferencia de solutos de la fase acuosa a la fase orgánica

Una vez terminada la agitación, en el embudo decantador se separan nuevamente las dos fases: en la fase acuosa (1) se encuentran el polonio y otros elementos no deseados como radio, bismuto y hierro, y la fase orgánica (1) contiene los isótopos de uranio y torio. Después de haber separado la fase acuosa (1) y, con el objeto de retomar los remanentes de  $^{210}\text{Po}$  que pudieran quedar en el embudo decantador, repetimos el proceso dos veces más, añadiendo en cada caso 10 ml de  $\text{HNO}_3$  8 M. A continuación se unen las tres fases acuosas. Teniendo en cuenta las necesidades del sistema de medida, la fuente de polonio se obtiene, a partir de la fase acuosa (1), por autodeposición sobre una plancheta de plata, procedimiento que detallaremos en el siguiente apartado

Una vez extraída la fase acuosa (1) nos queda en el embudo la fase orgánica (1), que contiene el TBP, en el que quedan el uranio y el torio. Al ser los isótopos de torio presentes en esta fase orgánica unos claros interferentes en la medida de la concentración de actividad de los isótopos de uranio, necesario introducir un paso de separación uranio-torio. Para separar el torio del uranio se añaden 20 ml de xileno y 15 ml de HCl 1,5 M a la fase orgánica (1) y se agita durante 5 minutos. De esta manera, el torio presente en la fase orgánica pasa a la fase acuosa (2), que se elimina, mientras que el uranio queda en la fase orgánica (2). Para eliminar los posibles remanentes de torio se repite la extracción dos veces más, añadiendo cada vez 15 ml de HCl 1,5 M.

El último paso será la extracción de uranio de la fase orgánica (2). Para ello se añaden 15 ml de agua destilada, se agita durante aproximadamente 5 minutos y se separa la fase acuosa (3), que contiene el uranio. La misma operación se repite dos veces más para completar la extracción del uranio.

### Preparación de fuentes para la medida de $^{210}\text{Po}$

Utilizamos el siguiente procedimiento: Tras haber evaporado casi a sequedad los 30 ml de la fase acuosa (1), el residuo se disuelve en 50 ml de HCl 2M. Se deja evaporar de nuevo casi a sequedad y

se le añaden 30 ml de HCl 0,5 N a una temperatura entre 70 y 97 °C durante 1,5 horas. Esta concentración hace que la deposición sea cuantitativa y permite la permanencia en disolución durante todo el proceso de autodeposición de otros elementos como Ra o Bi que afectarían a la posterior medida. No obstante, con esa normalidad se conoce que el Fe presente en la disolución puede interferir en la deposición y depositarse en la plancheta. Esto se puede evitar reduciendo el  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  con ácido ascórbico o dióxido de azufre o acomplejando el hierro con iones fluoruro, con lo que se logra mantener el hierro en disolución. En nuestro caso añadimos ácido ascórbico para reducir el hierro.

Una vez asegurada la reducción del hierro, se traslada la disolución a un recipiente, célula de autodeposición, en cuyo fondo se ha colocado una plancheta de plata previamente pulida. La célula se introduce en un baño térmico a unos 80°C durante dos horas. Para facilitar la autodeposición completa del polonio se introduce una corriente de aire en el seno de la disolución utilizando un burbujeador. Ante la posibilidad de que pueda oxidarse parte del hierro presente de la disolución, señalado por la coloración de la disolución, se procede a una vigilancia cuidadosa de todo el proceso de autodeposición.

### Preparación de fuentes para la medida de uranio

La utilización de un sistema espectrométrico para la medida de la concentración de actividad de emisores alfa hace necesario que en la fuente radiactiva sean mínimos los posibles efectos de autoabsorción. Para ello se requiere que el depósito radiactivo de la fuente tenga el menor espesor másico posible. En el caso del uranio, hemos procedido a su electrodeposición sobre una plancheta de acero inoxidable.

El proceso de electrodeposición consiste en la obtención de un depósito de los cationes presentes en la disolución mediante el paso de una corriente eléctrica, en una célula electrolítica. Esta deposición tiene lugar por la reducción de la concentración de protones en el cátodo que crea en sus inmediaciones una gran concentración de iones negativos  $\text{OH}^-$ , precipitando el hidróxido del elemento. Por ello la solución debe estar libre de elementos metálicos (hierro, manganeso, etc.) que al precipitar darían lugar a fuentes gruesas.

El procedimiento que hemos seguido nosotros para la obtención de las fuentes radiactivas de uranio



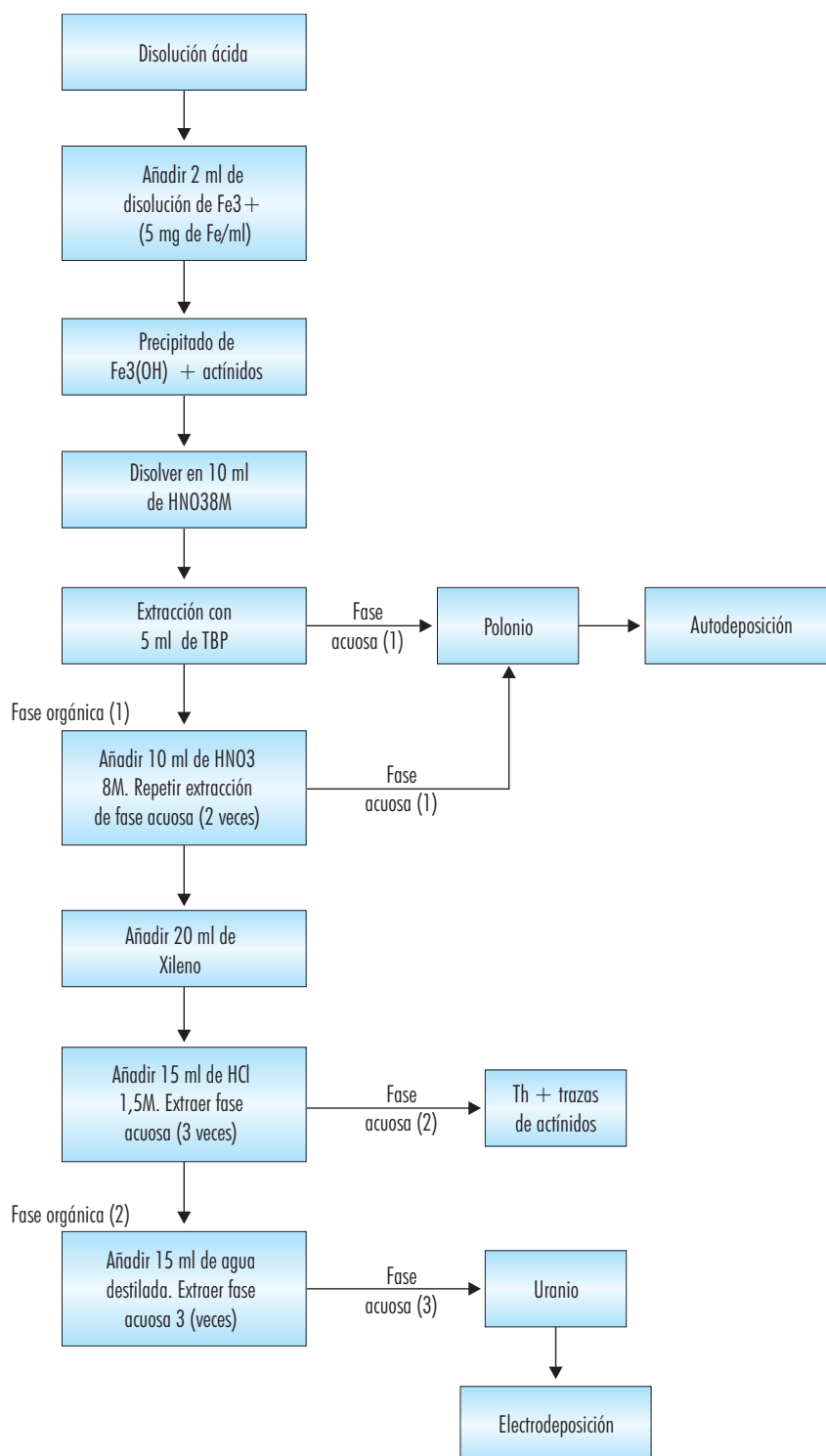


Figura 3.3: Esquema del procedimiento empleado para los análisis radioquímicos.

por electrólisis, basado en los trabajos antes mencionados, es el siguiente:

La solución procedente de la separación química con el TBP, que denominamos fase acuosa (3) y que contiene el uranio, se evapora casi a sequedad. Cuando quedan aproximadamente 2 ml, y para evitar la absorción de los diferentes emisores alfa a las paredes del vaso de precipitado y de la célula de electrodeposición, se le añade 1 ml de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,3 M. A continuación se evapora totalmente a sequedad. Así, al final de este paso, quedará en el fondo del vaso un residuo formado por sulfato de sodio y los radioelementos objeto de estudio.

A continuación, para lograr la total disolución del Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se añaden 300 µl de H<sup>2</sup>SO<sub>4</sub> concentrado, 4 ml de H<sub>2</sub>O y una gota de indicador azul de timol. La apariencia de la disolución es rojiza debido a que su pH es muy ácido. Se ajusta entonces el pH entre 2,2 y 2,5, añadiendo unas gotas de amoníaco hasta que el color de la disolución sea el de una copa de vino fino de Jerez. Se pasa la solución a una célula de electrodeposición previamente preparada.

Se lava el vaso de precipitado donde se encontraba la solución con 2,5 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 1% traspasan-

do el lavado a la célula. Esta operación se realiza dos veces. Se vuelve a ajustar el pH entre 2,2 y 2,5 con vapor de amoníaco concentrado.

El soporte empleado ha sido un disco de acero de 2,5 cm de diámetro; como ánodo hemos utilizado un hilo de platino de 0,7 mm de diámetro enrollado en forma de espiral en el extremo, que se sitúa a una distancia de entre 2 y 5 cm de la plancheta. La electrodeposición se realiza bajo una intensidad de corriente de 1,2 A durante un tiempo de reacción de 60 minutos.

Un minuto antes de terminar la electrodeposición se añade a la disolución 1 ml de amoníaco concentrado para evitar cualquier redisolución parcial de los elementos ya electrodepositados. Finalizada la electrodeposición se traspara la disolución, que queda como residuo, a un vaso de precipitados y se recupera la plancheta de acero inoxidable, que se lava con agua destilada y acetona.

### 3.5.2. Resultados

#### 3.5.2.1. Isótopos de uranio y <sup>210</sup>Po en muestra de fosfoyeso usado en la enmienda

**Tabla 3.5.** Análisis de isótopos de Uranio y <sup>210</sup>Po por espectrometría alfa en la muestras de fosfoyeso utilizado en la enmienda. AMD: Actividad mínima detectable.

ID	ACTIVIDAD			ACTIVIDAD		
	210-Po (Bq/kg)	Error (Bq/kg)	AMD (Bq/kg)	210-Po (Bq/kg)	Error (Bq/kg)	AMD (Bq/kg)
YS	79,0336	1,4063	0,0085	3,5008	0,0820	0,0085

ID	ACTIVIDAD			Cociente		Cociente	
	210-Po (Bq/kg)	Error (Bq/kg)	AMD (Bq/kg)	238U/234U	Error	238U/234U	Error
YS	78,2007	1,2892	0,0085	0,989	0,024	22,338	0,6

ID	ACTIVIDAD		
	210-Po (Bq/kg)	Error (Bq/kg)	AMD (Bq/kg)
YS	292	61	0,012

## 3.5.2.2. Isótopos de uranio en muestras de fosfoyeso de balsas. Zona 1

Tabla 3.6

Análisis de isótopos de Uranio por espectrometría alfa en muestras de fosfoyeso. Medidas realizadas por el Servicio de Radioisótopos de la Universidad de Sevilla. El código de muestra corresponde al mostrado en la Fig. 3.1. Las muestras P1 a P10 y las rotuladas con subíndice a corresponden al horizonte superficial (0-30 cm), las rotuladas con subíndices b y c corresponden a los horizontes 30-60 cm y 60-90 cm, respectivamente. El resto son muestras compuestas del horizonte 0-90 cm. AMD: Actividad mínima detectable.

ID	ACTIVIDAD			ACTIVIDAD		
	U-234 (Bq/kg)	Error (Bq/kg)	AMD (Bq/kg)	U-235 (Bq/kg)	Error (Bq/kg)	AMD (Bq/kg)
YZ1-P1	162,1841	2,9069	0,0085	6,5788	0,2800	0,0085
YZ1-P2	34,2302	0,8473	0,0085	1,7108	0,1473	0,0085
YZ1-P3	305,8248	5,1346	0,0085	12,0338	0,3490	0,0085
YZ1-P4	126,6866	2,2542	0,0085	5,0458	0,2087	0,0085
YZ1-P7	601,5096	9,8669	0,0085	24,0716	0,5480	0,0085
YZ1-P5	216,1184	3,7501	0,0085	8,4393	0,3088	0,0085
YZ1-P6	320,0253	5,9471	0,0085	13,0342	0,6358	0,0085
YZ1-P8	149,7827	3,2948	0,0085	6,2110	0,4709	0,0085
YZ1-P9	225,9383	3,9824	0,0085	8,5359	0,3457	0,0085
YZ1-P10	152,0595	2,8886	0,0085	6,8266	0,3439	0,0085
YZ1-P11	146,5917	3,0981	0,0162	6,2792	0,4289	0,0162
YZ1-P12	183,6419	3,5898	0,0162	7,1077	0,4193	0,0162
YZ1-P13	152,7661	3,1991	0,0162	5,7337	0,4082	0,0162
YZ1-P14a	95,9682	2,3753	0,0162	4,9532	0,4187	0,0162
YZ1-P14b	94,0412	2,2921	0,0162	4,1334	0,3695	0,0162
YZ1-P14c	122,6367	2,7831	0,0162	4,2510	0,3739	0,0162
YZ1-P15	75,0659	2,4193	0,0162	2,1467	0,3612	0,0162
YZ1-P16	118,8078	2,3637	0,0162	4,9495	0,2969	0,0162
YZ1-P17a	131,8580	2,5262	0,0162	5,5117	0,2940	0,0162
YZ1-P17b	184,8981	3,5934	0,0162	7,1652	0,4136	0,0162
YZ1-P17c	201,7439	3,8218	0,0162	8,6009	0,4397	0,0162
YZ1-P18a	148,5279	3,6197	0,0162	6,6508	0,5884	0,0162
YZ1-P18b	83,5877	2,5568	0,0162	3,4048	0,4458	0,0162
YZ1-P18c	144,6233	3,5573	0,0162	6,4871	0,5804	0,0162
YZ1-P19	96,0386	3,1281	0,0162	2,9235	0,4813	0,0162
YZ1-P20	170,8480	3,9377	0,0162	7,3103	0,5968	0,0162

Tabla 3.7

Análisis de isótopos de Uranio por espectrometría alfa en muestras de fosfoyeso. Medidas realizadas por el Servicio de Radioisótopos de la Universidad de Sevilla. El código de muestra corresponde al mostrado en la Fig. 3.1. Las muestras P1 a P10 y las rotuladas con subíndice a corresponden al horizonte superficial (0-30 cm), las rotuladas con subíndices b y c corresponden a los horizontes 30-60 cm y 60-90 cm, respectivamente. El resto son muestras compuestas del horizonte 0-90 cm. AMD: Actividad mínima detectable.

ID	ACTIVIDAD			Cociente		Cociente	
	U-238 (Bq/kg)	Error (Bq/kg)	AMD (Bq/kg)	238U/234U	Error	238U/234U	Error
YZ1-P1	158,7031	2,8516	0,0085	0,979	0,025	24,123	1,1
YZ1-P2	32,6448	0,8180	0,0085	0,954	0,034	19,082	1,7
YZ1-P3	296,4275	4,9768	0,0085	0,969	0,023	24,633	0,8
YZ1-P4	122,0656	2,1772	0,0085	0,964	0,024	24,192	1,1
YZ1-P7	599,3334	9,8312	0,0085	0,996	0,023	24,898	0,7
YZ1-P5	210,9767	3,6688	0,0085	0,976	0,024	24,999	1,0
YZ1-P6	315,0877	5,8712	0,0085	0,985	0,026	24,174	1,3
YZ1-P8	141,1860	3,1543	0,0085	0,943	0,030	22,731	1,8
YZ1-P9	220,6057	3,8975	0,0085	0,976	0,024	25,845	1,1
YZ1-P10	150,7429	2,8636	0,0085	0,991	0,027	22,082	1,2
YZ1-P11	143,6851	3,0461	0,0162	0,980	0,029	22,883	1,6
YZ1-P12	177,4681	3,4894	0,0162	0,966	0,027	24,969	1,6
YZ1-P13	147,5237	3,1083	0,0162	0,966	0,029	25,729	1,9
YZ1-P14a	89,4816	2,2559	0,0162	0,932	0,033	18,065	1,6
YZ1-P14b	92,5222	2,2690	0,0162	0,984	0,034	22,384	2,1
YZ1-P14c	117,9379	2,7015	0,0162	0,962	0,031	27,744	2,5
YZ1-P15	77,9826	2,4728	0,0162	1,039	0,047	36,327	6,2
YZ1-P16	118,4964	2,3645	0,0162	0,997	0,028	23,941	1,5
YZ1-P17a	128,1929	2,4630	0,0162	0,972	0,026	23,258	1,3
YZ1-P17b	182,9260	3,5551	0,0162	0,989	0,027	25,530	1,6
YZ1-P17c	191,3457	3,6555	0,0162	0,948	0,026	22,247	1,2
YZ1-P18a	147,4284	3,6040	0,0162	0,993	0,034	22,167	2,0
YZ1-P18b	76,4477	2,4171	0,0162	0,915	0,040	22,453	3,0
YZ1-P18c	142,4790	3,5154	0,0162	0,985	0,034	21,963	2,0
YZ1-P19	89,2065	2,9837	0,0162	0,929	0,043	30,513	5,1
YZ1-P20	169,7779	3,9252	0,0162	0,994	0,032	23,225	2,0

El valor medio de la concentración de  $^{234}\text{U}$  en la zona 1 (se consideran todas las muestras) es de  $170 \pm 110 \text{ Bq kg}^{-1}$ , mientras que para el  $^{235}\text{U}$  es de  $7 \pm 4 \text{ Bq kg}^{-1}$ .

El valor medio de la concentración de  $^{238}\text{U}$  en la zona 1 (se consideran todas las muestras) es de  $170 \pm 110 \text{ Bq kg}^{-1}$ , mientras que los cocientes  $^{238}\text{U}$

/ $^{234}\text{U}$  y  $^{238}\text{U} / ^{235}\text{U}$  resultan de  $0.97 \pm 0.03$  y  $24 \pm 4$ , respectivamente.

Los perfiles de concentración de  $^{238}\text{U}$  en función de la profundidad de la muestra (Fig. 3.4) no revelan ninguna tendencia, mostrando, como cabía esperar, variaciones aleatorias con la profundidad. Idéntico comentario cabe realizar sobre las concentraciones de  $^{234}\text{U}$  y  $^{235}\text{U}$ .

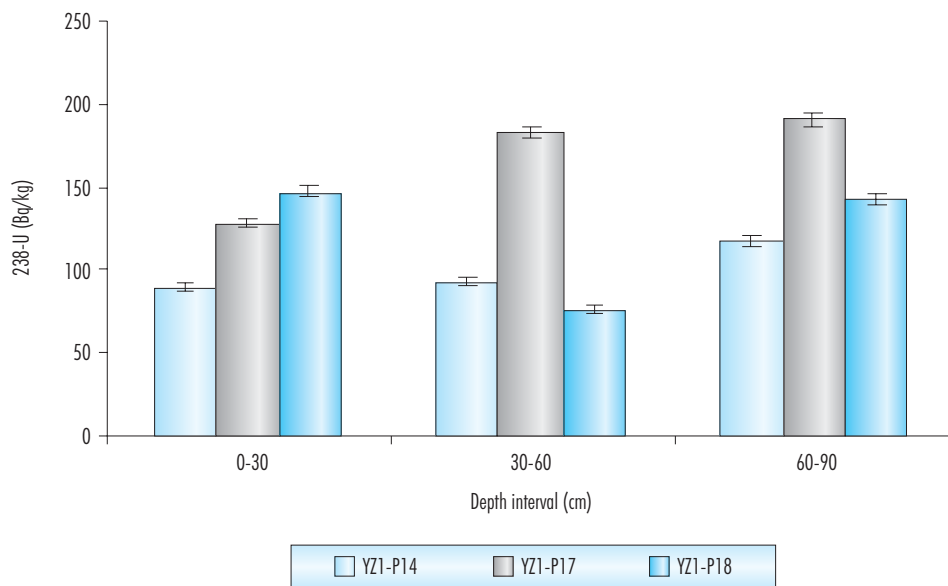


Figura 3.4: Perfiles de concentración  $^{238}\text{U}$  en fosfoyeso según la profundidad de la muestra, para tres calicatas realizadas en la zona 1.

### 3.5.2.3. Isótopos de uranio en muestras de fosfoyeso de balsas. Zona 2

**Tabla 3.8**

Como la tabla 3.6, pero para la zona 2. Las rotuladas con subíndices a, b y c corresponden a los horizontes 0-30, 30-60 y 60-90 cm, respectivamente; el resto son muestras compuestas del horizonte 0-90 cm.

ID	ACTIVIDAD			ACTIVIDAD		
	U-234 (Bq/kg)	Error (Bq/kg)	AMD (Bq/kg)	U-235 (Bq/kg)	Error (Bq/kg)	AMD (Bq/kg)
YZ2-P1	112,8001	2,1671	0,0162	6,4819	0,3017	0,0162
YZ2-P2	147,5438	2,7419	0,0162	5,4883	0,2799	0,0162
YZ2-P3	116,7168	3,0234	0,0162	4,7294	0,4803	0,0162
YZ2-P5	153,0190	4,3963	0,0162	4,3944	0,6224	0,0162
YZ2-P4a	170,6493	3,3553	0,0162	6,5963	0,3963	0,0162
YZ2-P4b	178,1220	3,2495	0,0162	7,0092	0,3232	0,0162
YZ2-P4c	101,6223	3,9759	0,0162	5,4811	0,8585	0,0162
YZ2-P6a	105,3423	2,7293	0,0162	4,1517	0,4310	0,0162
YZ2-P6b	133,5270	2,8046	0,0162	4,6238	0,3446	0,0162
YZ2-P6c	453,0658	8,1007	0,0162	17,1512	0,7453	0,0162
YZ2-P7	116,3652	2,2167	0,0162	4,8660	0,2548	0,0162
YZ2-P8a	157,6005	2,9691	0,0162	8,8908	0,3957	0,0162
YZ2-P8b	163,5013	3,0142	0,0162	6,3727	0,3097	0,0162
YZ2-P8c	152,0595	2,8886	0,0085	6,8266	0,3439	0,0085
YZ2-P9	142,6626	3,3919	0,0162	6,1514	0,5309	0,0162
YZ2-P10	223,3755	4,0237	0,0162	9,2046	0,3975	0,0162

El valor medio de la concentración de  $^{234}\text{U}$  en la zona 2 (se consideran todas las muestras) es de

$160 \pm 80 \text{ Bq kg}^{-1}$ , mientras que para el  $^{235}\text{U}$  es de  $7 \pm 3 \text{ Bq kg}^{-1}$ .

Tabla 3.9

Como la tabla 3.7, pero para la zona 2. Las rotuladas con subíndices a, b y c corresponden a los horizontes 0-30, 30-60 y 60-90 cm, respectivamente; el resto son muestras compuestas del horizonte 0-90 cm.

ID	ACTIVIDAD			Cociente		Cociente	
	U-238 (Bq/kg)	Error (Bq/kg)	AMD (Bq/kg)	238U/234U	Error	238U/234U	Error
YZ2-P1	110,4254	2,1276	0,0162	0,979	0,027	17,036	0,9
YZ2-P2	144,9412	2,7008	0,0162	0,982	0,026	26,409	1,4
YZ2-P3	108,9093	2,8813	0,0162	0,933	0,035	23,028	2,4
YZ2-P5	153,5386	4,3985	0,0162	1,003	0,041	34,940	5,0
YZ2-P4a	165,5480	3,2742	0,0162	0,970	0,027	25,097	1,6
YZ2-P4b	174,9146	3,1910	0,0162	0,982	0,025	24,955	1,2
YZ2-P4c	96,7316	3,8557	0,0162	0,952	0,053	17,648	2,9
YZ2-P6a	103,3963	2,6870	0,0162	0,982	0,036	24,904	2,7
YZ2-P6b	127,5162	2,7031	0,0162	0,955	0,028	27,578	2,1
YZ2-P6c	448,4364	8,0376	0,0162	0,990	0,025	26,146	1,2
YZ2-P7	114,0646	2,1790	0,0162	0,980	0,026	23,441	1,3
YZ2-P8a	155,8354	2,9440	0,0162	0,989	0,026	17,528	0,8
YZ2-P8b	160,0904	2,9592	0,0162	0,979	0,026	25,121	1,3
YZ2-P8c	150,7429	2,8636	0,0085	0,991	0,027	22,082	1,2
YZ2-P9	139,5431	3,3383	0,0162	0,978	0,033	22,685	2,0
YZ2-P10	222,9922	4,0168	0,0162	0,998	0,025	24,226	1,1

El valor medio de la concentración de  $^{238}\text{U}$  en la zona 2 (se consideran todas las muestras) es de  $160 \pm 80 \text{ Bq kg}^{-1}$ , mientras que los cocientes  $^{238}\text{U} / ^{234}\text{U}$  y  $^{238}\text{U} / ^{235}\text{U}$  resultan de  $0.98 \pm 0.02$  y  $24 \pm 4$ , respectivamente.

Los perfiles de concentración de  $^{238}\text{U}$  en función de la profundidad de la muestra (Fig. 3.5), al igual que en la zona 1 no revelan ninguna tendencia, mostrando, como cabía esperar, variaciones aleatorias con la profundidad. Idéntico comentario cabe realizar sobre las concentraciones de  $^{234}\text{U}$  y  $^{235}\text{U}$ . No se encuentran diferencias significativas en las concen-

traciones medias de los isótopos de uranio entre las zonas 1 y 2.

Las concentraciones de  $^{238}\text{U}$  en fosfoyesos, dependen del origen de la roca fosfatada; los valores de referencia para fosfoyeso fresco producido con roca fosfatada de Marruecos y de Senegal son, respectivamente,  $255 \pm 13$  y  $16 \pm 2 \text{ Bq/kg}$  (Bolívar, 1996a). Los valores medidos en las muestras de las zonas 1 y 2 están dentro de este rango, y la razón isotópica media  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  indica equilibrio secular, en buen acuerdo con los valores de referencia de Bolívar (1996a).

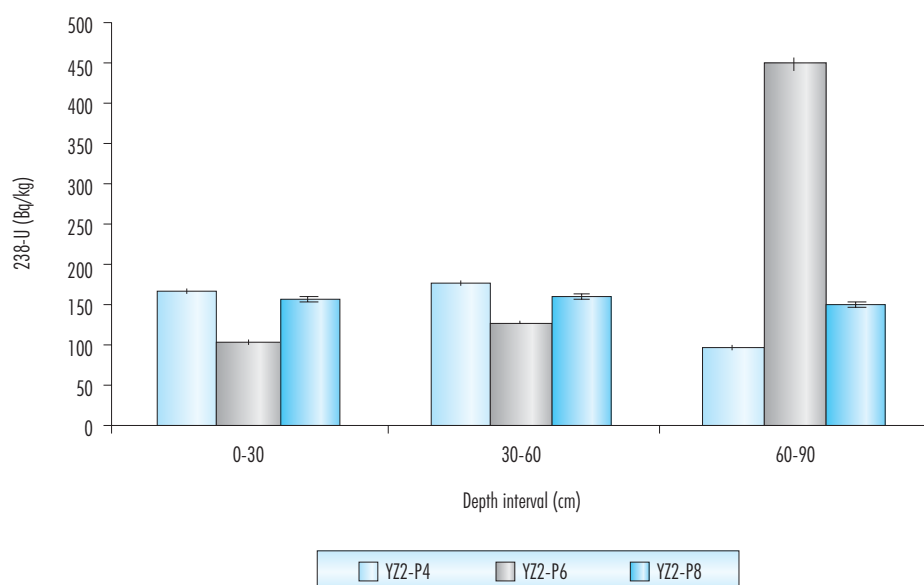


Figura 3.5: Perfiles de concentración <sup>238</sup>U en fosfoyeso según la profundidad de la muestra, para tres calicatas realizadas en la zona 2.

#### 3.5.2.4. <sup>210</sup>Po en muestras de fosfoyeso de balsas. Zona 1

- La **tabla 3.10** muestra los resultados de las medidas de concentraciones de <sup>210</sup>Po en las muestras de fosfoyeso de la zona 1 de la balsa de Fertiberia objeto de estudio. Los análisis, por espectrometría alfa, han sido realizados en el Servicio de Radioisótopos de la Universidad de Sevilla. El valor medio de las concentraciones de <sup>210</sup>Po en la zona 1 (incluyendo todas las muestras), resulta de  $660 \pm 160$  Bq kg<sup>-1</sup>. La **figura 4** muestra los perfiles de actividad específica de <sup>210</sup>Pb frente a profundidad para tres calicatas realizadas en la zona 1 de la balsa de fosfoyeso.

#### 3.5.2.5. <sup>210</sup>Po en muestras de fosfoyeso de balsas. Zona 2

La **tabla 3.11** muestra los resultados de las medidas de concentraciones de <sup>210</sup>Po en las muestras de fosfoyeso de la zona 2 de la balsa de estudio. El valor medio de las concentraciones de <sup>210</sup>Po en la zona 2

(incluyendo todas las muestras), resulta de  $575 \pm 95$  Bq kg<sup>-1</sup>. La **figura 5** muestra los perfiles de actividad específica de <sup>210</sup>Pb frente a profundidad para tres calicatas realizadas en la zona 2 de la balsa de fosfoyeso.

Las concentraciones de <sup>210</sup>Po determinadas por espectrometría alfa en las muestras de fosfoyesos están dentro del rango de los valores publicados en la literatura (véase CSIC, V Estudio Ambiental de Huelva y Bolívar, 1996b).

#### 3.5.2.6. <sup>226</sup>Ra en muestras de fosfoyeso de balsas. Zona 1

La **tabla 3.12** muestra los resultados de las medidas de concentraciones de <sup>226</sup>Ra en las muestras de fosfoyeso de la zona 1 de la balsa de Fertiberia objeto de estudio. Los análisis, por centelleo líquido, han sido realizados en el Servicio de Radioisótopos de la Universidad de Sevilla. El valor medio de las concentraciones de <sup>226</sup>Ra en la zona 1 (incluyendo todas las muestras), resulta de  $720 \pm 260$  Bq kg<sup>-1</sup>.



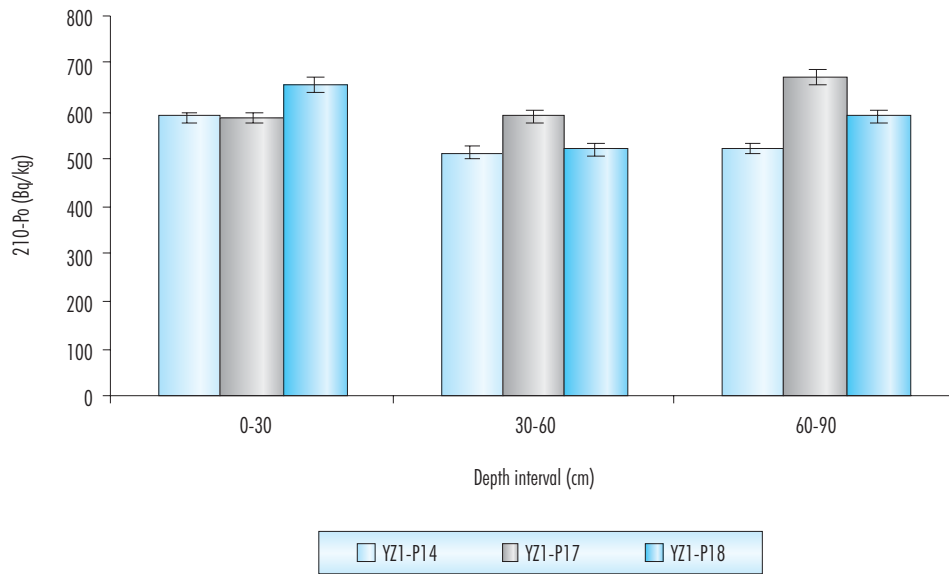


Figura 3.6: Perfiles de concentración  $^{210}\text{Po}$  en fosfoyeso según la profundidad de la muestra, para tres calicatas realizadas en la zona 1.

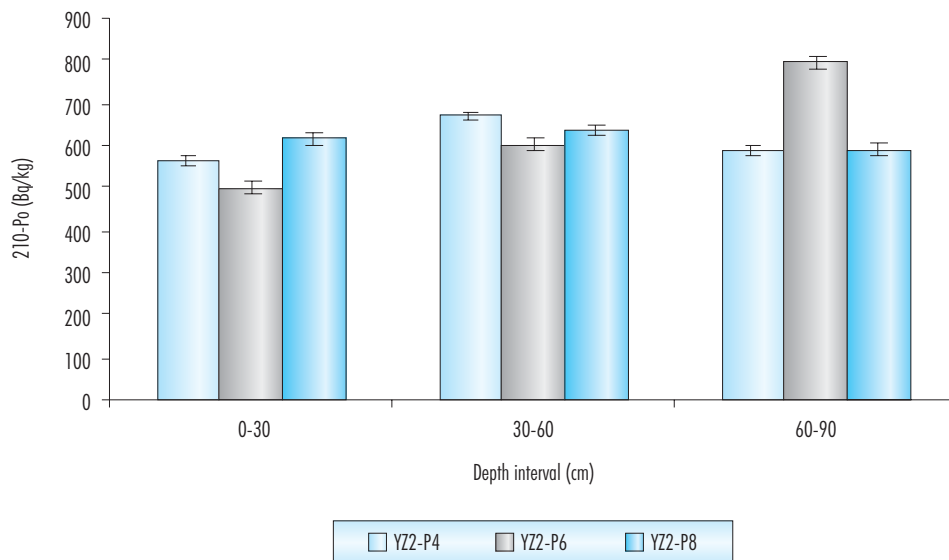


Figura 3.7: Perfiles de concentración  $^{210}\text{Po}$  en fosfoyeso según la profundidad de la muestra, para tres calicatas realizadas en la zona 2.

Tabla 3.10

Análisis de  $^{210}\text{Po}$  por espectrometría alfa en muestras de fosfoyeso. Medidas realizadas por el Servicio de Radioisótopos de la Universidad de Sevilla. El código de muestra corresponde al mostrado en la Fig. 3.1. Las muestras P1 a P10 y las rotuladas con subíndice a corresponden al horizonte superficial (0-30 cm), las rotuladas con subíndices b y c corresponden a los horizontes 30-60 cm y 60-90 cm, respectivamente. El resto son muestras compuestas del horizonte 0-90 cm. AMD: Actividad mínima detectable.

ID	ACTIVIDAD		
	210-Po (Bq/kg)	Error (Bq/kg)	AMD (Bq/kg)
YZ1-P1	708	15	0,0121
YZ1-P2	616	13	0,0121
YZ1-P3	1078	23	0,0121
YZ1-P4	711	15	0,0121
YZ1-P7	775	16	0,0121
YZ1-P5	653	14	0,0121
YZ1-P6	752	16	0,0121
YZ1-P8	626	13	0,0121
YZ1-P9	714	15	0,0121
YZ1-P10	591	13	0,0121
YZ1-P11	563	12	0,0125
YZ1-P12	671	15	0,0125
YZ1-P13	578	13	0,0125
YZ1-P14a	588	13	0,0125
YZ1-P14b	513	11	0,0125
YZ1-P14c	521	12	0,0125
YZ1-P15	604	13	0,0125
YZ1-P16	617	14	0,0125
YZ1-P17a	585	13	0,0125
YZ1-P17b	588	14	0,0125
YZ1-P17c	669	15	0,0125
YZ1-P18a	654	15	0,0125
YZ1-P18b	520	12	0,0125
YZ1-P18c	588	14	0,0125
YZ1-P19	1226	28	0,0125
YZ1-P20	580	14	0,0125

Tabla 11

Como la tabla 3.8, pero para la zona 2. Las rotuladas con subíndices a, b y c corresponden a los horizontes 0-30, 30-60 y 60-90 cm, respectivamente; el resto son muestras compuestas del horizonte 0-90 cm. AMD: Actividad mínima detectable.

ID	ACTIVIDAD		
	210-Po (Bq/kg)	Error (Bq/kg)	AMD (Bq/kg)
YZ2-P1	423	9	0,0125
YZ2-P2	421	9	0,0125
YZ2-P3	518	11	0,0125
YZ2-P5	554	12	0,0125
YZ2-P4a	566	13	0,0125
YZ2-P4b	671	15	0,0125
YZ2-P4c	590	13	0,0125
YZ2-P6a	499	12	0,0125
YZ2-P6b	601	14	0,0125
YZ2-P6c	795	18	0,0125
YZ2-P7	482	10	0,0125
YZ2-P8a	617	14	0,0125
YZ2-P8b	636	14	0,0125
YZ2-P8c	591	13	0,0121
YZ2-P9	606	15	0,0125
YZ2-P10	638	14	0,0125

### 3.5.2.7. <sup>226</sup>Ra en muestras de fosfoyeso de balsas. Zona 2

La **tabla 3.13** muestra los resultados de las medidas de concentraciones de <sup>226</sup>Ra en las muestras de fosfoyeso de la zona 2 de la balsa de estudio. El valor medio de las concentraciones de este radionúclido en la zona 2 (incluyendo todas las muestras), resulta de  $690 \pm 180$  Bq kg<sup>-1</sup>.

Los perfiles en profundidad estudiados (**Fig. 3.8**) no obedecen a un patrón único, con grupos de muestras que exhiben concentraciones decrecientes con

profundidad (YZ1-P14, YZ1-P17), relativamente uniformes (YZ1-P18, YZ2-P8), o crecientes con la profundidad (YZ2-P6).

Las concentraciones de <sup>226</sup>Ra determinadas por centelleo líquido son congruentes con el rango de valores publicados en la literatura (rango 330-1220 Bq kg<sup>-1</sup>, Bolívar, 1996b).

La distribución de  $Z_{rel}$  (concentraciones normalizadas a la media de la zona) en las muestras del horizonte superficial en la zona 1 tiene una desviación estándar de 0.28.

Tabla 3.12

Análisis de  $^{226}\text{Ra}$  por centelleo líquido en muestras de fosfoyeso. Medidas realizadas por el Servicio de Radioisótopos de la Universidad de Sevilla. El código de muestra corresponde al mostrado en la Fig. 3.1. Las muestras P1 a P10 y las rotuladas con subíndice a corresponden al horizonte superficial (0-30 cm), las rotuladas con subíndices b y c corresponden a los horizontes 30-60 cm y 60-90 cm, respectivamente. El resto son muestras compuestas del horizonte 0-90 cm. AMD: Actividad mínima detectable.

ID	ACTIVIDAD		
	$^{226}\text{Ra}$ (Bq/kg)	Error (Bq/kg)	AMD (Bq/kg)
PZ1P1	1391	22	19,5
PZ1P2	1018	14	5,0
PZ1P3	896	12	4,8
PZ1P4	970	13	5,2
PZ1P5	992	15	13,1
PZ1P6	1103	43	19,7
PZ1P7	411	16	6,0
PZ1P8	419	16	6,8
PZ1P9	524	20	7,5
PZ1P10	566	24	23,9
PZ1P11	660	25	5,2
PZ1P12	786	30	4,9
PZ1P13	774	30	4,6
PZ1P14A	828	33	20,0
PZ1P14B	515	21	11,5
PZ1P14C	386	15	6,2
PZ1P15	880	34	13,7
PZ1P16	799	31	4,8
PZ1P17A	708	27	4,0
PZ1P17B	379	16	17,0
PZ1P17C	317	13	12,6
PZ1P18A	746	29	6,7
PZ1P18B	739	29	10,9
PZ1P18C	647	25	8,6
PZ1P19	792	31	9,7
PZ1P20	384	16	16,1

Tabla 3.13

Como la tabla 3.12, pero para la zona 2. Las rotuladas con subíndices a, b y c corresponden a los horizontes 0-30, 30-60 y 60-90 cm, respectivamente; el resto son muestras compuestas del horizonte 0-90 cm.

ID	ACTIVIDAD		
	226-Ra (Bq/kg)	Error (Bq/kg)	AMD (Bq/kg)
PZ2P1	435	47	13,0
PZ2P2	876	94	7,0
PZ2P3	716	77	14,6
PZ2P4-a	818	88	11,8
PZ2P4-b	810	87	12,6
PZ2P4-c	1024	110	12,3
PZ2P5	348	37	6,8
PZ2P6-a	404	16	6,5
PZ2P6-b	630	24	4,2
PZ2P6-c	737	28	3,9
PZ2P7	576	22	2,0
PZ2P8-A	700	27	5,2
PZ2P8B	768	29	4,4
PZ2P8C	672	26	4,8
PZ2P9	854	33	10,7
PZ2P10	738	28	4,2

### 3.5.3. Discusión

Las concentraciones medias de  $^{226}\text{Ra}$  ( $720 \pm 260$  Bq  $\text{kg}^{-1}$  para la zona 1 y de  $690 \pm 180$  Bq  $\text{kg}^{-1}$  para la zona 2) son claramente superiores a la concentración límite establecida por la EPA para el uso agrícola del fosfoyeso ( $370$  Bq/kg)<sup>2</sup>. Este resultado era previsible en virtud de los trabajos previos, y justamente en este proyecto se estudiará si estas concentraciones suponen o no un problema de se-

guridad alimentaria y radiológica para el sistema agrario que nos ocupa (zona de marismas recuperadas del Bajo Guadalquivir).

Las concentraciones de  $^{238}\text{U}$  en fosfoyesos, dependen del origen de la roca fosfatada; los valores de referencia para fosfoyeso fresco producido con roca fosfatada de Marruecos y de Senegal son, respectivamente,  $255 \pm 13$  y  $16 \pm 2$  Bq/kg (Bolívar, 1996a). Los valores medidos en las muestras de las zonas 1 y 2 están dentro de este rango.

<sup>2</sup>En realidad, este límite se ha adoptado con carácter general, y sólo tiene justificación cuantitativa para la aplicación en construcción, en la que la dosis conjunta debida al Ra, sus descendientes,  $^{40}\text{K}$  y Th puede alcanzar 1 mSv/a.

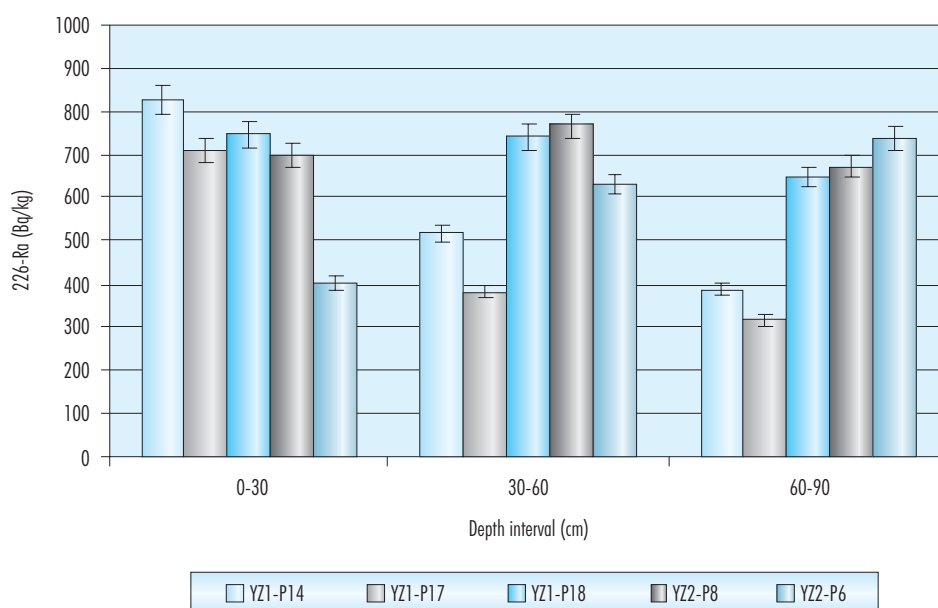


Figura 3.8: Perfiles de concentración de  $^{226}\text{Ra}$  frente a profundidad en muestras de fosfoyeso de la balsa de FERTIBERIA, junto al río Tinto. Los códigos de las muestras se corresponden con los de los puntos de muestreo (Fig. 3.1).

Las concentraciones de  $^{210}\text{Po}$  determinadas por espectrometría alfa en las 15 muestras de fosfoyesos están dentro del rango de los valores publicados en la literatura (véase CSIC, V Estudio Ambiental de Huelva y Bolívar, 1996b).

## 3.6. Determinación de la exhalación de radón en las balsas de fosfoyeso

### 3.6.1. Método

La EPA de USA establece una normativa específica para la determinación de la emanación de  $^{222}\text{Rn}$  en las balsas de fosfoyeso inactivas (40 CFR part 61, appendix B, Method 115). El método establece la frecuencia de las medidas (un único conjunto de medidas o medidas distribuidas durante un año). La balsa de fosfoyeso a estudiar debe dividirse en regiones bien definidas, en función de las distintas condiciones para la emanación de Rn: taludes, su-

perficie inundadas, superficies saturadas de agua, superficies planas, caminos compactados, etc. Dentro de cada región se establecerán puntos de medida uniformemente distribuidos (entre 50 y 100, según el tipo de región, excepto para las zonas inundadas). Las medidas se harán con trampas de carbón activado de gran área, expuestas durante 24 horas, midiéndose el Rn colectado mediante espectrometría gamma. La medida no se hará con lluvia, debiéndose esperar al menos 24 horas desde el último episodio de lluvia; tampoco se harán en condiciones de bajas temperaturas, con riesgo de heladas. La trampa se depositará sobre la superficie plana, cerrando los bordes con fosfoyeso.

### Adaptación y aplicación a las balsas de fosfoyeso de Fertiberia.

El 22-09-2004 mantuvimos una reunión de trabajo con la dirección de la Fábrica de Huelva, delimitándose como zona de estudio la balsa de fosfoyeso situada entre el embalse de vertidos y el embalse de seguridad. Esta zona, con una dimensión aproximada de 1 km<sup>2</sup> y un espesor de 6-8 metros, pudiera

ser eventualmente dedicada a la retirada de fosfoyeso para uso agrícola, proporcionando unos 7 Mt de material (con los tratamientos habituales en las zonas de Marismas se podrían tratar 35000 ha durante 20 años).

La balsa se inspeccionó con la colaboración de los investigadores del Instituto de Biofísica de la Universidad de Salzburgo. Se han identificado las siguientes regiones: a) zona con superficie roturada (anteriores prácticas de retirada de fosfoyeso), b) zona de superficie lisa sin roturar y no alterada, c) superficies lisas, pero rebajadas por retirada de material, d) taludes perimetrales. No se encuentran zonas con cubierta permanente de agua, ni saturadas. No hay caminos compactados que merezcan la consideración como región independiente.

Dentro de cada región la superficie presenta irregularidades a distintas escalas (micro y macro grietas, cambios de tonalidad que obedecen a distintas calidades del material aportado, etc.). Dichas irregularidades quedarán cubiertas por la distribución regular y sistemática de los puntos de muestreo, y aquellas de especial consideración serán objeto de estudio particular.

Para nuestro estudio utilizamos trampas de Rn cilíndricas, de carcasa metálica, con 10 cm de diámetro y unos 3 cm de altura, rellenas con unos 70 gramos de carbón activado, protegido por un fieltro y rejilla y una tapadera de cierre hermético. Las trampas se pesan antes y después del muestreo para determinar el porcentaje de agua retenido y aplicar la correspondiente corrección en la determinación del flujo de Rn. En cada punto de muestreo se disponen tres trampas de Rn, distribuidas en una circunferencia de 35 cm de diámetro, en ángulos de 120° comenzando desde el norte geográfico. La localización de cada punto de muestreo se determina mediante GPS, y se toma un registro de temperatura y humedad durante las 24 horas del muestreo, a intervalos de 10 minutos.

Una vez retiradas, las trampas de Rn, se sellan. En unas 4 horas el  $^{222}\text{Rn}$  alcanza el equilibrio secular con sus descendientes. La cantidad de Rn adsorbida en el carbón activado es determinada por espectrometría gamma a partir del pico de 609-keV del  $^{214}\text{Bi}$ , descendiente del Rn. En este trabajo se han utilizado los detectores de Germanio tipo ReGe y Xtra y un detector de  $\text{NaI(Tl)}$  del laboratorio de espectrometría gamma de la Facultad de Física de la Universidad de Sevilla.

El método asume que el carbón activo es 100% eficaz para la captura de Rn durante tiempos de exposición inferiores a 36 horas (siendo 24 las marcadas en el método). Si bien la hipótesis es fundamentalmente válida, se suelen aplicar correcciones por el contenido de humedad retenido en el filtro, y que suelen ser inferiores al 5%. El segundo supuesto es que la exhalación de Rn es constante para todo el período de exposición, y, aunque se conoce que esta condición raramente se da, puede demostrarse que los errores introducidos derivados de su aceptación son pequeños.

Para determinar la actividad de Rn presente en el cartucho muestra es necesario un patrón de calibración y de un blanco (trampa sin usar). El patrón se ha fabricado con una trampa de Rn a la que se le añade una cantidad conocida de  $^{226}\text{Ra}$ ,  $50.6 \pm 0.5$  Bq en nuestro caso, distribuida uniformemente en el carbón activado, que luego se sella, esperando un mes para el equilibrio secular.

El período de semidesintegración del  $^{222}\text{Rn}$  es 3.82 días, por lo que el método de medida exige correcciones por decaimiento radiactivo durante el período de muestreo (24 horas), el tiempo de recuento en el detector (entre 12 y 24 horas) y el tiempo transcurrido entre el muestreo y el comienzo de la medida (de varias horas a varios días):

$$F = \frac{N_{\text{CF}} \lambda^2 \text{Exp}(\lambda t_e)}{I \varepsilon S (1 - \text{Exp}(-\lambda t_m)) (1 - \text{Exp}(-\lambda t_c))}$$

con  $F$ , tasa de exhalación ( $\text{Bq h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ),  $S$ , área de la trampa de Rn ( $\text{m}^2$ ),  $\lambda$  cte. de decaimiento radiactivo del  $^{222}\text{Rn}$ .

### 3.6.2. Resultados

En las tablas 3.14 a 3.18 se muestran los resultados de las medidas, agrupados por zonas y campañas de muestreo. Los códigos de las muestras corresponden a la definición de los puntos de muestreo dada en la Fig. 3.1. Para cada punto se indican los valores de exhalación de  $^{222}\text{Rn}$  obtenidos para cada una de las tres trampas individuales, así como el valor promedio y la desviación estadística de todas las medidas correspondientes al mismo punto de muestreo. Nótese que en algunos puntos se han dispuesto trampas adicionales, así como otras con propósito de control, que serán discutidas más adelante.

Tabla 3.14  
Tasa de exhalación de  $^{222}\text{Rn}$  en Zona 1, primera campaña de muestreo. ( $\text{Bq h}^{-1} \text{m}^{-2}$ ).

Muestra	Tasa exhalación	Error	Media punto	Desv.Estad.
YZ1-P11	413	21		
YZ1-P12	467	23	712	472
YZ1-P13	1255	61		
YZ1-P21	303	16		
YZ1-P22	55	6	277	210
YZ1-P23	473	24		
YZ1-P31	234	12		
YZ1-P32	549	27	913	917
YZ1-P33	1956	94		
YZ1-P41	2291	110		
YZ1-P42	381	19	1018	1103
YZ1-P43	381	19		
YZ1-P51	418	21		
YZ1-P52	1048	51	923	455
YZ1-P53	1302	63		
YZ1-P61	684	33		
YZ1-P62	436	21	508	153
YZ1-P63	405	20		
YZ1-P71	203	10		
YZ1-P72	408	20	482	323
YZ1-P73	835	41		
YZ1-P81	87	4		
YZ1-P82	155	8	150	61
YZ1-P83	208	11		
YZ1-P91	527	26		
YZ1-P92	105	6	479	352
YZ1-P93	805	39		
YZ1-P101	234	12		
YZ1-P102	1600	77	673	804
YZ1-P103	184	9		
<b>MEDIA</b>			<b>613</b>	<b>559</b>



Tabla 3.15

Tasa de exhalación de  $^{222}\text{Rn}$  en Zona 1, segunda campaña de muestreo. ( $\text{Bq h}^{-1} \text{m}^{-2}$ ).

Muestra	Tasa exhalación	Error	Media punto	Desv. Estad.
YZ1-P11-1	280	14		
YZ1-P11-2	664	33	739	501
YZ1-P11-3	1274	62		
YZ1-P12-1	450	22		
YZ1-P12-2	504	25	402	132
YZ1-P12-3	252	13		
YZ1-P13-1	449	22		
YZ1-P13-2	365	18	329	141
YZ1-P13-3	174	10		
YZ1-P14-1	420	21		
YZ1-P14-2	492	24	373	147
YZ1-P14-3	209	11		
YZ1-P15-1	349	18		
YZ1-P15-2	165	9	215	117
YZ1-P15-3	133	7		
YZ1-P16-1	24	2		
YZ1-P16-2	104	6	241	309
YZ1-P16-3	595	29		
YZ1-P17-1	116	6		
YZ1-P17-2	449	22	267	168
YZ1-P17-3	237	12		
YZ1-p18-1	1618	78		
YZ1-P18-2	447	22	738	776
YZ1-P18-3	149	8		
YZ1-P19-1	253	13		
YZ1-P19-2	588	29	446	173
YZ1-P19-3	496	24		
YZ1-P20-1	411	20		
YZ1-P20-2	242	12	261	142
YZ1-P20-3	130	7		
YZ1-A3	367	18		
YZ1-A2	101	6	241	133
YZ1-A1	255	13		
<b>MEDIA</b>			<b>401</b>	<b>332</b>

Tabla 3.16  
Tasa de exhalación de  $^{222}\text{Rn}$  en Zona 2, tercera campaña de muestreo. ( $\text{Bq h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ).

Muestra	Tasa exhalación	Error	Media punto	Desv. Estad.
YZ2-P1-1	17,7	2,7		
YZ2-P1-2	78,6	4,3	45,0	31
YZ2-P1-3	38,7	2,3		
YZ2-P2-1	39,1	3,1		
YZ2-P2-2	37,6	3,2	34,0	8
YZ2-P2-3	25,2	2,6		
YZ2-P3-1	6,7	2,0		
YZ2-P3-2	45,2	2,9	27,8	20
YZ2-P3-3	31,3	6,3		
YZ2-P4-1	31,3	4,7		
YZ2-P4-2	55,3	7,6	122,1	137
YZ2-P4-3	279,7	14,6		
YZ2-P5-1	15,7	1,6		
YZ2-P5-2	319,2	16,5	115,8	176
YZ2-P5-3	12,5	1,7		
YZ2-P6-1	28,1	2,7		
YZ2-P6-2	468,4	22,8	245,0	220
YZ2-P6-3	238,7	11,6		
YZ2-P7-1	123,0	7,3		
YZ2-P7-2	501,0	24,6	281,3	196
YZ2-P7-3	219,9	11,8		
YZ2-P8-1	46,1	3,4		
YZ2-P8-2	57,9	3,1	205,8	266
YZ2-P8-3	513,3	25,1		
YZ2-P9-1	16,4	3,1		
YZ2-P9-2	123,2	6,6	59,1	57
YZ2-P9-3	37,8	2,5		
YZ2-P10-1	130,2	7,3		
YZ2-P10-2	147,7	8,0	95,9	75
YZ2-P10-3	9,7	1,7		
YZ2-GR1/p10	34,0	4,1		
YZ2-GR2/p10	34,0	3,4	79,7	79
YZ2-GR3/p10	171,2	8,9		
<b>MEDIA</b>			<b>123</b>	<b>151</b>

Tabla 3.17  
Tasa de exhalación de  $^{222}\text{Rn}$  en Zona 3, cuarta campaña de muestreo. ( $\text{Bq h}^{-1} \text{m}^{-2}$ ).

Muestra	Tasa exhalación	Error	Media punto	Desv. Estad.
YZ3-P1-1a	226	11		
YZ3-P1-2a	362	18	350,4	119
YZ3-P1-3A	463	23		
YZ3-P2-1	334	17		
YZ3-P2-2	561	27	501,3	147
YZ3-P2-3	609	30		
YZ3-P3-1	726	35		
YZ3-P3-2	478	23	514,3	196
YZ3-P3-3	339	17		
YZ3-P4-1	309	16		
YZ3-P4-2	91	5	227,2	119
YZ3-P4-3	282	15		
YZ3-P5-1	353	17		
YZ3-P5-2	346	17	425,8	133
YZ3-P5-3	579	29		
YZ3-P6-1	404	20		
YZ3-P6-2	493	24	374,2	136
YZ3-P6-3	226	12		
YZ3-P7-1	366	18		
YZ3-P7-2	215	11	278,2	78
YZ3-P7-3	253	13		
YZ3-P8-1	182	9		
YZ3-P8-2	271	14	234,7	47
YZ3-P8-3	251	12		
YZ3-P9-1	375	18		
YZ3-P9-2	722	35	569,7	177
YZ3-P9-3	613	30		
YZ3-P10-1	148	8		
YZ3-P10-2	156	8	133,4	33
YZ3-P10-3	96	6		
YZ3-P1-3B	392	19		
YZ3-P1-2B	930	45	462,0	437
YZ3-P1-1B	64	3		
YZ3-P1-2C	445	22		
YZ3-P1-1C	238	12	410,3	158
YZ3-P1-3C	548	27		
<b>MEDIA</b>			<b>361</b>	<b>174,4</b>

Tabla 3.18  
Tasa de exhalación de  $^{222}\text{Rn}$  en Zona 2. Campaña de muestreo de abril de 2006. Unidades en  $\text{Bq h}^{-1} \text{m}^{-2}$ .

Sampling	Rn Exhalation	Analytical Err.	Point average	SD
z2p16-3	305	15		
z2p16-2	179	9	314,8	141
z2p16-1	460	23		
z2p15-3	106	6		
z2p15-2	177	9	111,6	63
z2p15-1	52	3		
z2p14-3c	148	8		
z2p14-3b	125	7		
z2p14-3a	47	3		
z2p14-2c	1249	61		
z2p14-2b	652	32	440,8	365
z2p14-2a	578	29		
z2p14-1b	350	17		
z2p14-1c	398	19		
z2p14-1a	420	21		
z2p13-3	687	33		
z2p13-2	350	18	429,8	228
z2p13-1	252	12		
z2p12-3c	1082	53		
z2p12-3b	211	11		
z2p12-3a	686	34		
z2p12-2c	574	28		
z2p12-2b	150	8	445,8	312
z2p12-2a	511	25		
z2p12-1c	233	12		
z2p12-1b	120	6		
z2p12-1a	444	22		
z2p11-3	940	46		
z2p11-2	148	8	502,9	403
z2p11-1	421	21		
AVERAGED VALUE and ST. DESV.			402	303

Los resultados, que se resumen en la siguiente tabla para las tres regiones que hemos diferenciado en la balsa objeto de estudio, muestran que, en todos los casos, no se supera el límite de  $2664 \text{ Bq h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  contemplado en la norma US-EPA.

Para las medidas de las trampas de Rn se han empleado tres detectores diferentes, dos de germanio (ReGe y XTra) y uno de NaI. Se han realizado los correspondientes controles de calidad para asegurar la calibración interna y la intercomparación de los resultados.

En una eventual operación de explotación de la balsa para usos agrícolas del fosfoyeso, presumiblemente se aplicaría la misma práctica realizada con anterioridad, consistente en remover con arado la capa superficial de la balsa para facilitar el secado y disgregado del fosfoyeso. Hemos tratado de indagar en el efecto que dicha práctica pudiera tener en la tasa de exhalación de Rn. Para ello se removió un área de unos  $1.5 \times 2 \text{ m}^2$ , como se muestra en la figura, emplazando tres trampas de Rn, en las mismas condiciones que en el resto de los puntos de muestreo.

Los resultados se muestran en la [tabla 3.15](#). Las trampas corresponden con las YZ1-A1, YZ1-A2 y YZ1-A3. El valor medio encontrado para la tasa de exhalación en estos filtros ( $240 \pm 130 \text{ Bq h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ) no supera la media de la zona 1, segunda campaña ( $400 \pm 300 \text{ Bq h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ), donde se ubica la microparcela del ensayo.

Se ha estudiado el efecto de las macro-grietas, que recorren buena parte de la zona 2, en la tasa de exhalación de Rn. Para ello se han colocado trampas de Rn directamente sobre las grietas, tal como se muestra en la [Fig. 3.10](#), comparando la media con la obtenida en trampas emplazadas a pocos metros.

Los resultados se muestran en la [tabla 3.16](#). Las trampas corresponden con las YZ2-GR1/P10, YZ2-GR1/P10 y YZ2-GR3/P10. El valor medio encontrado para la tasa de exhalación en estos filtros ( $80 \pm 80 \text{ Bq h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ) no supera la media de la zona 2 ( $120 \pm 150 \text{ Bq h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ), ni la del punto próximo (P10,  $96 \pm 75 \text{ Bq h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ).

- Las trampas de Rn, después de cada uso, han sido recicladas siguiendo el método recomendado de secado del carbón activo en estufa. Se ha realizado un ensayo de campo, comparando las medidas realizadas con filtros nuevos y reciclados, disponiendo tres réplicas de cada trampa en uno de los puntos de la zona 3 (como se muestra en la [Fig. 3.11](#)). El ensayo nos mostrará también aspectos de interés sobre la variabilidad de la tasa de exhalación de Rn a distintas escalas espaciales.

Los resultados se recogen en la [Tabla 9](#), y se resumen a continuación, mostrando la adecuada recuperación de los filtros:

- Pto 1, medida con filtros nuevos:  $350 \pm 120 \text{ Bq h}^{-1} \text{ m}^{-2}$
- Pto 1, medida con filtros reciclados, usados en la balsa de fosfoyeso:  $410 \pm 160 \text{ Bq h}^{-1} \text{ m}^{-2}$
- Pto 1, medida con filtros reciclados, usados en la finca de Lebrija:  $460 \pm 440 \text{ Bq h}^{-1} \text{ m}^{-2}$

### 3.6.3. Análisis estadístico

(Ver [Tabla 3.20](#))

En cada punto de muestreo se han dispuesto tres trampas de Rn, definiendo un área de muestreo de  $1 \text{ m}^2$  aproximadamente. En cada zona, los n puntos de muestreo se numeran  $P_i$ , con i de 1 a n. Para cada punto tenemos tres medidas de la exhalación

**Tabla 3.19**  
Tasa de exhalación de  $^{222}\text{Rn}$ . Valores medios para las tres zonas diferenciadas en la balsa de fosfoyeso.

ZONE	Rn Exhalation ( $\text{Bq h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ )		
	Media		$1\sigma$
1	510	$\pm$	470
2	250	$\pm$	270
3	360	$\pm$	170



Figura 3.9. Trampas de Rn en zona con capa superficial removida.



Figura 3.10. Trampas de Rn sobre una macro-grieta, en la zona 2.



Figura 3.11. Trampas de Rn con tres réplicas analíticas, en el punto 1 de la zona 3.

de Rn,  $z_{i,j}$  ( $j=1,2,3$ ). Definimos la variable  $z_{rel,ij} = z_{i,j}/AM_i$ , siendo  $AM_i$  el valor medio de las tres medidas. Los correspondientes histogramas de frecuencias para Zrel se reproducen a continuación para la zona 1 y 3 (Fig. 3.13). Para la zona 2 se ha reevaluado incluyendo los nuevos datos de la campaña de medidas de abril de 2006 (Fig. 3.14).

Este análisis puede repetirse considerando el grupo de datos correspondientes a los 9 conjuntos de tres trampas dispuestas en el mismo punto, con una separación del orden de 0.1 m (puntos de muestreo Z3P1, Z2P12 y Z2P14). El histograma de frecuencias para Zrel sigue una distribución normal con desviación típica de 0.39. De igual forma puede

Tabla 3.20

Tasa de exhalación de  $^{222}\text{Rn}$  para las tres zonas diferenciadas en la balsa de fosfoyeso. AM corresponde a los valores medios ( $\text{Bq h}^{-1} \text{m}^{-2}$ ), n es el número de medidas, SD la desviación estadística, CV el coeficiente de variación y GM la media geométrica.

	zona 1	zona 2	zona 3
n	60	30	30
AM	507	123	361
SD	468	151	174
CV%	92	123	48
GM	358	62	318
GSD	2.3	3.2	1.7
Med	410	67	5

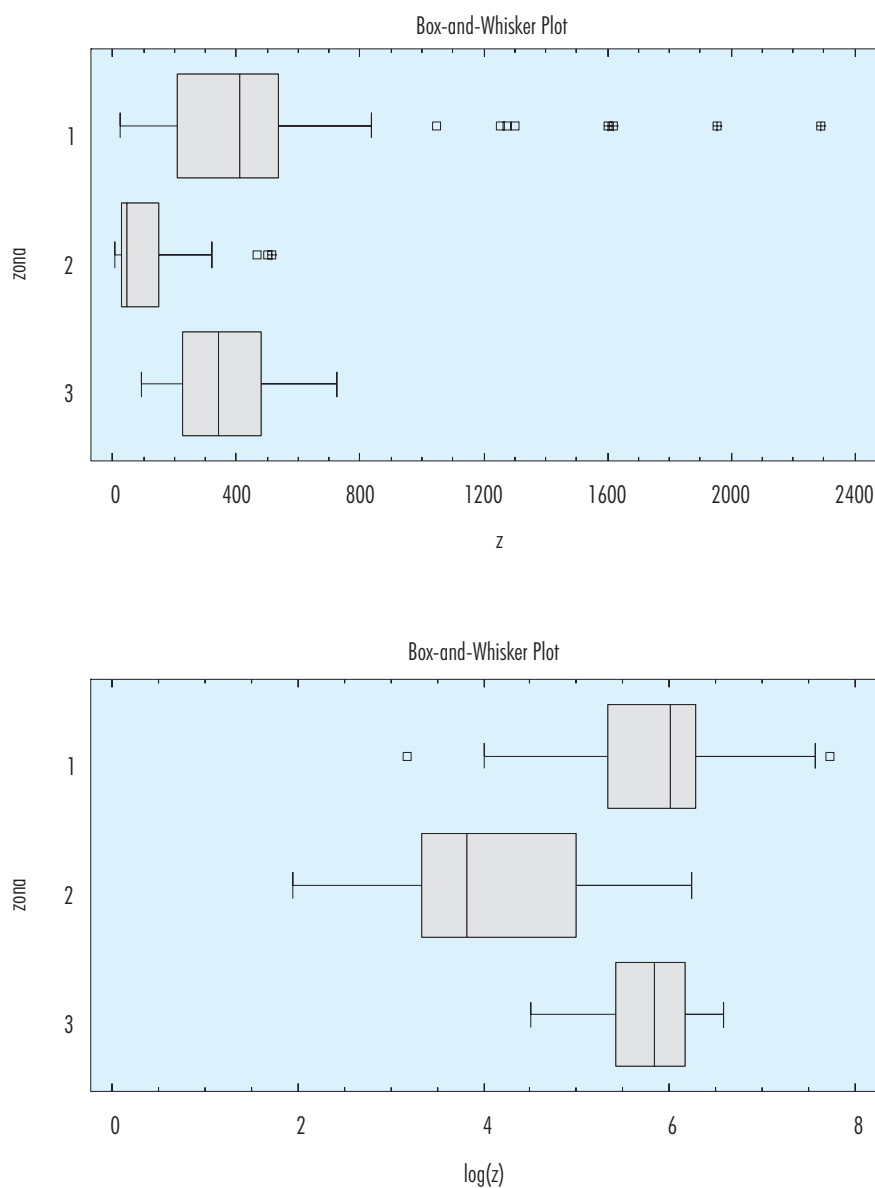


Figura 3.12. Diagramas Box-and-Whisker.

considerarse todo el conjunto de puntos de muestreo, con tres trampas dispuestas a una distancia mutua del orden de 0.75 m. El histograma de frecuencias para  $Z_{rel}$  sigue una distribución normal con desviación típica de 0.58. Consideremos ahora los valores medios en cada punto de muestreo (promedio de las tres trampas) y la malla de muestreo

que definen con separación entre puntos de entre 50 y 75 m. Se considerarán las mallas de 10 puntos definidos en cada campaña de muestreo para el cálculo de los promedios para la normalización. El histograma de frecuencias para  $Z_{rel}$  sigue una distribución normal con desviación típica de 0.51. Finalmente consideraremos los promedios de las cin-



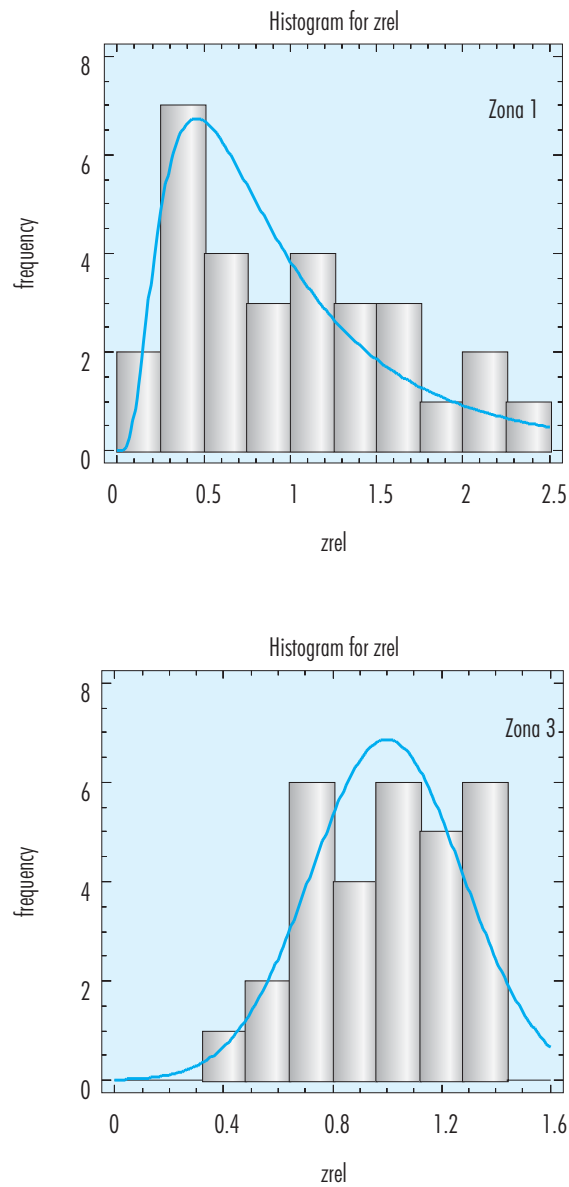


Figura 3.13. Histogramas de frecuencias para  $z_{rel}$ . Las zonas 1 sigue una distribución LogNormal, mientras que en la zona 3 la distribución es Normal (tests KS y  $\chi^2$ )

co subzonas de muestreo, con una separación del orden de 200 m. El correspondiente histograma de frecuencias es ya poco definido, y la estimación de la desviación típica resulta de 0.46. Los resultados se resumen en las figuras 9 y 10. La desviación típica resulta prácticamente independiente de la escala espacial considerada, apuntando a un origen pura-

mente aleatorio en la variación de la tasa de exhalación de  $R_n$ , tal vez atribuible a la variabilidad a pequeña escala de la estructura de la columna de fosfoyeso (distribución de poros conectados, micro y meso-grietas), o a un manejo poco apropiado de las trampas de  $R_n$  (sellado de contornos con desigual eficiencia).

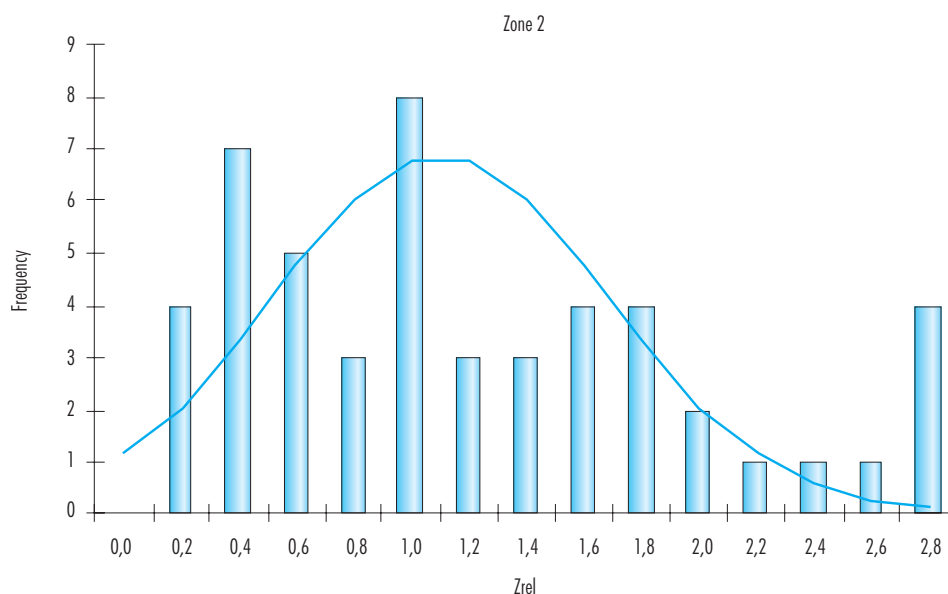


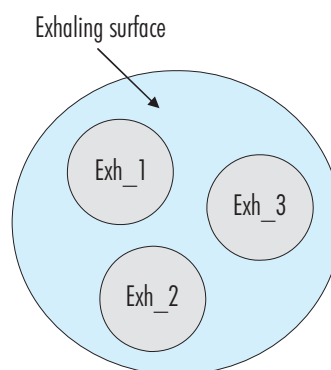
Figura 3.14. Histogramas de frecuencias para  $z_{rel}$  para la zona 2, junto con la distribución normal correspondiente.

### 3.6.4. Ensayos de laboratorio y controles de calidad

Para descartar cualquier fuente de variabilidad atribuible al manejo de las trampas de Rn, resulta interesante contrastar este método de determinación de la tasa de exhalación frente a métodos clásicos como la cámara de exhalación. Este trabajo se ha realizado en colaboración con el Instituto de Biofísica de la Universidad de Salzburgo, al que fueron enviados unos 150 kg de fosfoyeso de la balsa objeto de estudio. Tras el secado, disgregado y tamizado, el fosfoyeso fue dispuesto en columnas cilíndricas de PVC de 30 cm de diámetro y espesores variables entre 10 y 60 cm. El fondo de las columnas queda sellado, de modo que el Rn solo puede ser exhalado por la cara superior de la columna. Una cámara de exhalación cubre la columna de fosfoyeso, como se indica en la Fig. 3.15.

En primer lugar se estudia la reproducibilidad de la medida con el uso de trampas de carbón activado en estas condiciones experimentales, con una estructura homogénea en la columna de fosfoyeso. Sobre la superficie libre de la columna de fosfoyeso

se disponen tres trampas de  $^{226}\text{Ra}$  durante un cierto tiempo, y a continuación se determina la actividad de  $^{214}\text{Bi}$  y  $^{214}\text{Pb}$  en las tres trampas, y repitiendo la experiencia (tras la recuperación del carbón activado por calentamiento en estufa) varias veces. Los resultados se muestran en la Fig. 3.18. En todos los casos, las tres medidas correspondientes a la misma experiencia de exposición son iguales, consideradas las incertidumbres asociadas a la estadística de recuento.



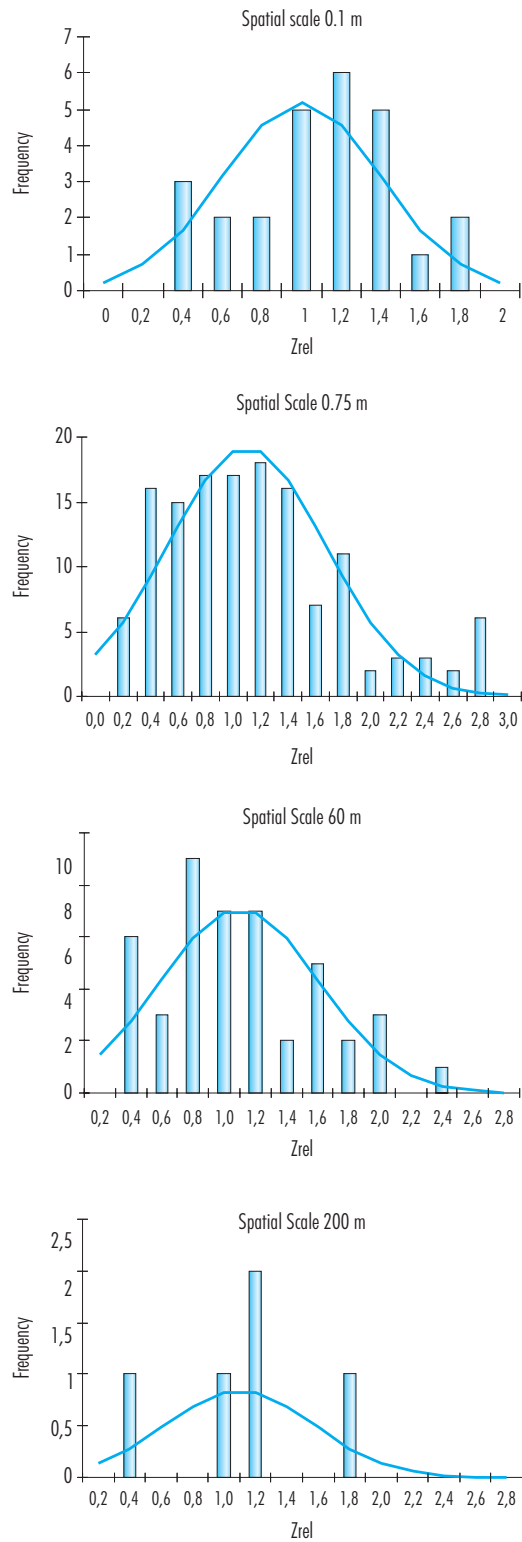


Figura 3.15. Histogramas de frecuencias para  $z_{rel}$  correspondientes a las cuatro escalas espaciales consideradas en el estudio, junto con las distribuciones normales asociadas.

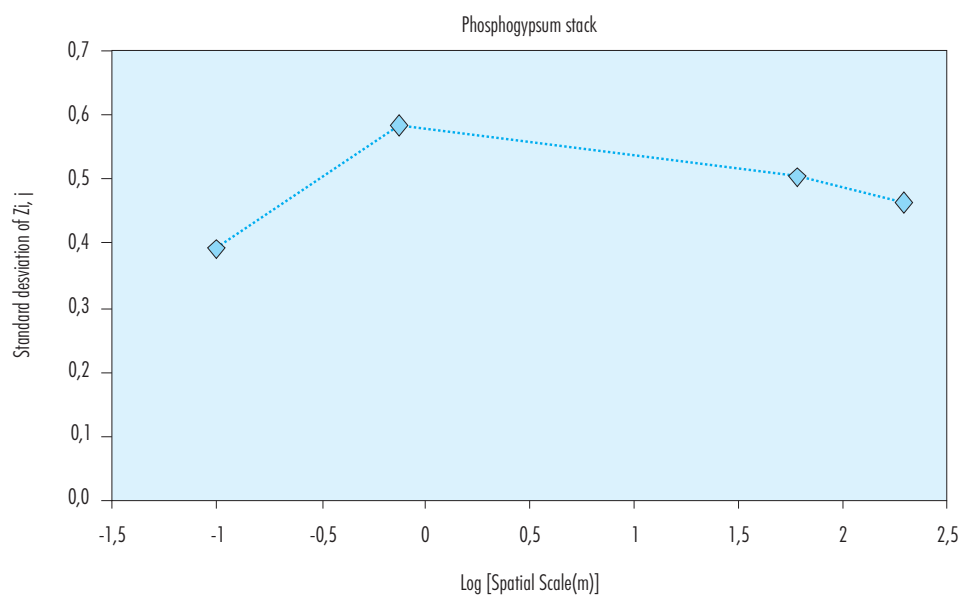


Figura 3.16. Desviación estadística de las distribuciones normalizadas en función de la escala espacial.

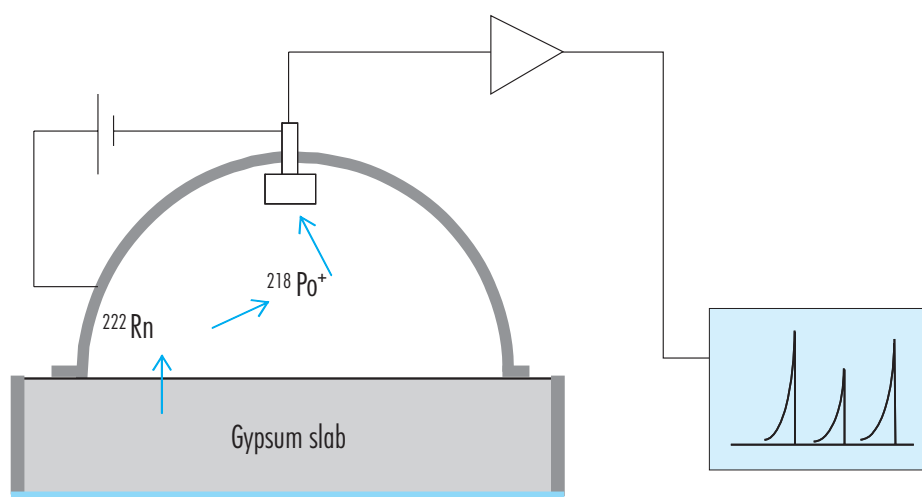


Figura 3.17. Esquema del dispositivo experimental para el estudio de la exhalación de  $^{226}\text{Rn}$  en columnas de fosfoyeso mediante el uso de cámara de exhalación (realizado en la Universidad de Salzburgo).

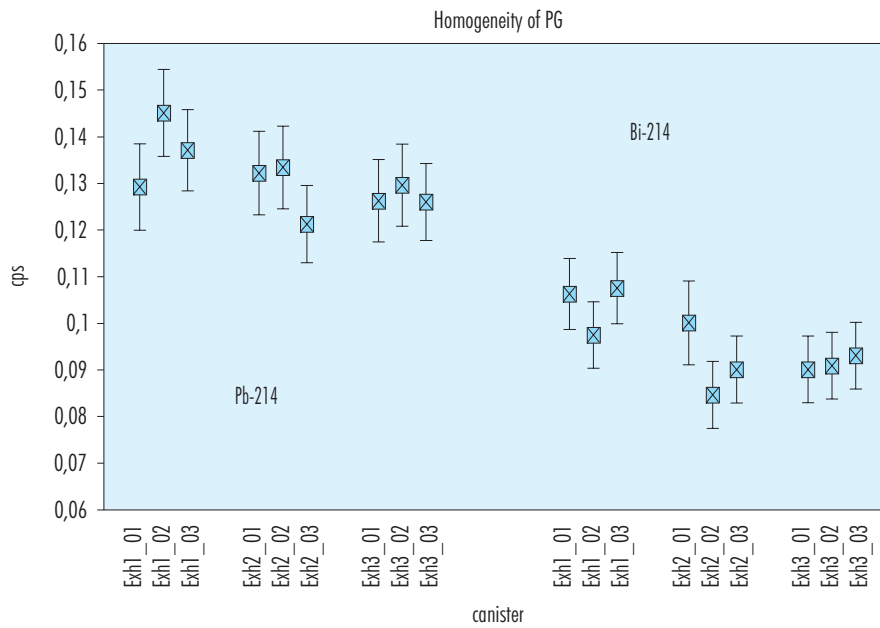


Figura 3.18. Esquema del dispositivo experimental para el estudio de la exhalación de  $^{222}\text{Rn}$  en columnas de fosfoyeso mediante el uso de cámara de exhalación (realizado en la Universidad de Salzburgo).

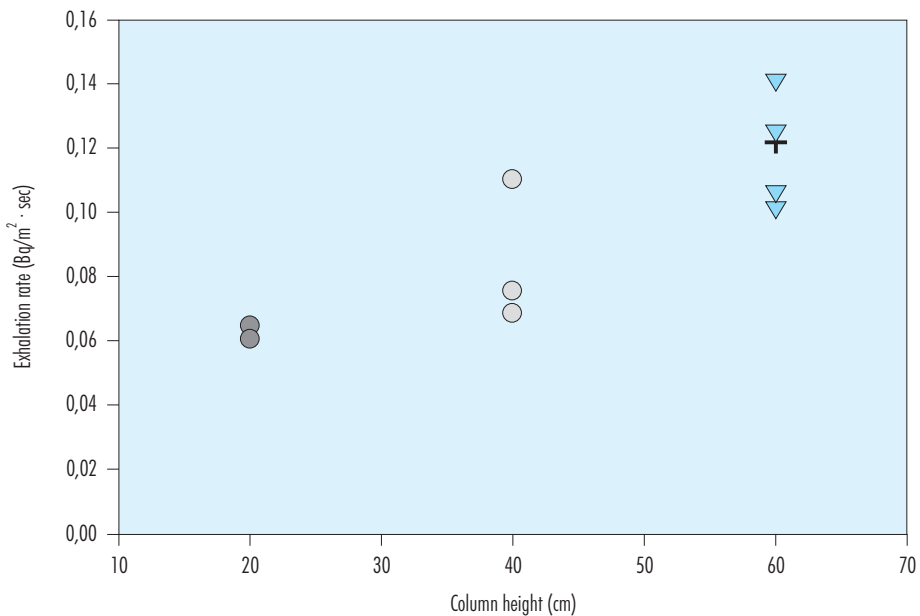


Figura 3.19. Determinación de la exhalación de  $^{222}\text{Rn}$  en columnas de fosfoyeso mediante el uso de cámara de exhalación y comparación con el método de la trampa de carbón activo (realizado en la Universidad de Salzburgo).

El siguiente paso consistió en la determinación de la exhalación de Rn a partir del crecimiento de la actividad de  $^{218}\text{Po}$  en la cámara de exhalación. En las mismas condiciones se puede determinar la exhalación con el método de la trampa de carbón activo. Los resultados de los ensayos realizados se muestran en la Fig. 13. El acuerdo entre ambos métodos es excelente. Por otra parte, aunque las condiciones de humedad y estructura del fosfoyeso no se corresponden con las condiciones en la balsa de Fertiberia, la tasa de exhalación varía entre 200 y 500  $\text{Bq m}^{-2} \text{h}^{-1}$  para los distintos espesores estudiados. Los resultados sugieren que en las balsas de fosfoyeso, sólo el horizonte superficial (con espesor de varias decenas de cm) está contribuyendo de manera efectiva a la tasa de exhalación de  $^{222}\text{Rn}$ . Por otra parte, la principal fuente de variabilidad en la tasa de exhalación a escalas espaciales de 0.1-1.0 m debe atribuirse a la variabilidad en estas mismas escalas espaciales en la estructura de poros y de micro y meso-grietas. A escalas espaciales de decenas de metros, la variabilidad en la concentración de  $^{226}\text{Ra}$  y en el contenido de humedad del fosfoyeso contribuyen a la dispersión de valores en la tasa de exhalación de  $^{222}\text{Rn}$ . Finalmente, a escalas mayores (de centenares de metros) la diferente tipología de zonas (roturada, no roturada y taludes) contribuye a la dispersión de valores en la tasa de exhalación de  $^{222}\text{Rn}$ .

La Figura 3.20 muestra un mapa con la distribución espacial de la tasa de exhalación de  $^{222}\text{Rn}$  en la zona 1 de la balsa de fosfoyeso estudiada.

### 3.7. Conclusiones

- Se han realizado 162 medidas de exhalación de  $^{222}\text{Rn}$ , distribuidas en 49 puntos de la balsa de fosfoyeso de Fertiberia con potencial uso agrícola, distinguiendo tres áreas, según normativa US-EPA. Los valores, como cabía esperar, muestran una elevada dispersión ( $510 \pm 470$ ,  $250 \pm 270$  y  $360 \pm 170$   $\text{Bq h}^{-1} \text{m}^{-2}$  para las zonas 1, 2, y 3, respectivamente), pero no superan el límite de  $2664$   $\text{Bq h}^{-1} \text{m}^{-2}$  contemplado en la norma US-EPA para la retirada de material de un apilamiento de fosfoyeso.
- El análisis de trampas de radón emplazadas sobre macro-grietas o en superficie de fosfoyeso removida, no ha revelado ningún efecto significativo de estos factores en la tasa de exhalación de  $^{222}\text{Rn}$ .
- La reproducibilidad de la medida con el método de las trampas de Rn ha sido probada en condiciones de laboratorio, y los resultados del método han sido contrastados con el método de la cámara de exhalación (trabajos realizados

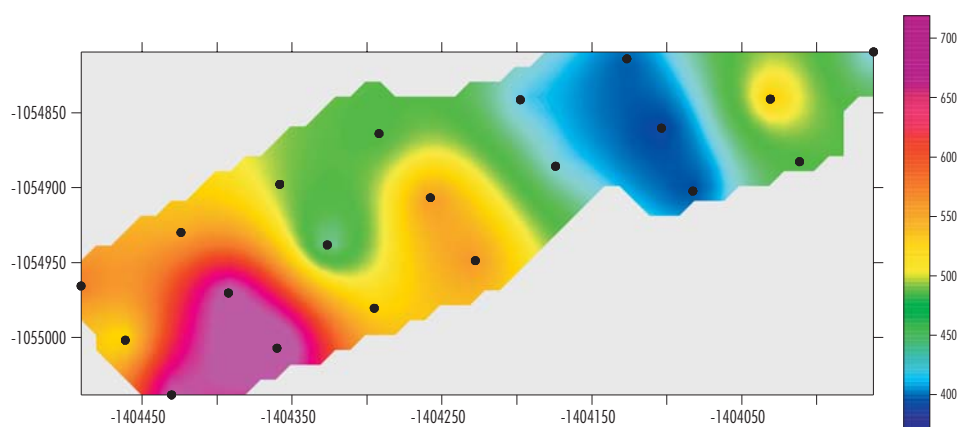


Figura 3.20. Distribución espacial de la tasa de exhalación de Rn en la zona 1 con coordenadas Lambert GISCO (m). Los puntos corresponden a los puntos de muestreo. Tasa de exhalación en  $\text{Bq h}^{-1} \text{m}^{-2}$ .

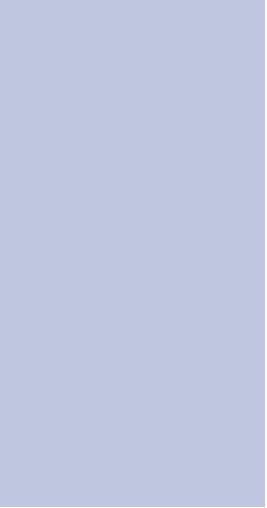
en colaboración con el Instituto de Biofísica de la Universidad de Salzburgo).

- Los estudios experimentales sobre exhalación de  $^{222}\text{Rn}$  en columnas de fosfoyeso sugieren que sólo el horizonte superficial (de varias decenas de cm) contribuye de forma efectiva a la exhalación de Rn en las balsas de fosfoyeso.
- El estudio de la tasa de exhalación de  $^{222}\text{Rn}$  a distintas escalas espaciales (0.1, 0.75, 60 y 200 m) muestra que la desviación estándar de los datos de exhalación normalizados es independiente de la escala y en torno a 0.5. La principal fuente de variabilidad en la tasa de exhalación a escalas espaciales de 0.1-1.0 m debe atribuirse a la variabilidad en estas mismas escalas espaciales en la estructura de poros y de micro y meso-grietas. A escalas espaciales de decenas de metros, la variabilidad en la concentración de  $^{226}\text{Ra}$  y en el contenido de humedad del fosfoyeso contribuyen a la dispersión de valores en la tasa de exhalación de  $^{222}\text{Rn}$ . Finalmente, a escalas mayores (de centenares de metros) la diferente tipología de zonas (roturada, no roturada y taludes) contribuye a la dispersión de valores en la tasa de exhalación de  $^{222}\text{Rn}$ .
- Se han realizado los **muestreos de fosfoyeso** previstos para en la balsa de fertiberia. Con 20 muestras superficiales (0-30 cm) y 20 calicatas a tres niveles (0-30 cm, 30-60 cm y 60-90 cm). Los análisis radioquímicos, muestran *concentraciones medias de  $^{226}\text{Ra}$*  de  $720 \pm 260 \text{ Bq kg}^{-1}$  y  $690 \pm 180 \text{ Bq kg}^{-1}$  (peso seco), para las zonas 1 y 2, respectivamente. Estos valores son superiores al límite de  $370 \text{ Bq kg}^{-1}$  establecido por la EPA para su uso agrícola<sup>3</sup>.
- Las concentraciones medias de  $^{210}\text{Po}$  son de  $660 \pm 160 \text{ Bq kg}^{-1}$  y  $575 \pm 95 \text{ Bq kg}^{-1}$ , para las zonas 1 y 2. La concentración de  $^{238}\text{U}$  en la zona 1 es de  $170 \pm 110 \text{ Bq kg}^{-1}$ , y de  $160 \pm 80 \text{ Bq kg}^{-1}$  para la zona 2. Los cocientes isotópicos  $^{238}\text{U} / ^{234}\text{U}$  resultan de  $0.97 \pm 0.03$ , lo que denota situación de equilibrio secular. Las concentraciones de  $^{210}\text{Pb}$  medidas por espectrometría gamma en algunas muestras resultan similares a las del  $^{210}\text{Po}$ . El  $^{226}\text{Ra}$  y sus descendientes (particularmente,  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  y  $^{210}\text{Po}$ ) y también los isótopos de uranio, se encuentran en el fosfoyeso en concentraciones un orden de magnitud superior a las habituales en suelos de marismas.
- Los análisis de metales pesados en las muestras de fosfoyeso (realizadas por un método de digestión ácida pseudototal) revelan concentraciones de **Cd** del orden de 2 ppm, también un orden de magnitud superior a las concentraciones habituales de este elemento en suelos de la zona. Este analito, junto con los radionúclidos antes mencionados (nótese que el  $^{238}\text{U}$  puede determinarse también por ICP-MS) serán los principales analitos de interés en la evaluación de eventuales riesgos en la aplicación del fosfoyeso.
- Para el resto de analitos considerados en los análisis por ICP-MS (hasta 25), las concentraciones son, por término general, del mismo orden que las reportadas en otros trabajos (CSIC, 2003) y, habida cuenta de la dilución que supone la aplicación del fosfoyeso como enmienda en suelo, su aporte no se considera cuantitativamente significativo. No obstante, según se ha descrito en la literatura científica, el fosfoyeso puede tener efectos indirectos favoreciendo o inhibiendo la movilidad de algunos elementos en el sistema suelo-agua-planta.


<sup>3</sup>En realidad, este límite se ha adoptado con carácter general, y sólo tiene justificación cuantitativa para la aplicación en construcción, en la que la dosis conjunta debida al Ra, sus descendientes,  $^{40}\text{K}$  y Th puede alcanzar  $1 \text{ mSv/a}$ .







4. ACTIVIDADES 3 y 4  
Caracterización  
de y seguimiento de  
las propiedades físicas  
y químicas del suelo  
y aguas de drenaje  
en las parcelas  
experimentales



4. ACTIVIDADES 3 y 4. Caracterización de y seguimiento de las propiedades físicas y químicas del suelo y aguas de drenaje en las parcelas experimentales.

## 4.1. Estudio del suelo: caracterización agronómica y determinación de concentraciones de radionúclidos y metales pesados

### 4.1.1. Toma de muestras de suelos

A comienzos del mes de septiembre de 2004 se realizó una calicata en la finca experimental, con un muestreo en malla tomando muestras a profundidades de 0-30 cm, 30-60 cm y 60-90 cm (véase detalle en [Figura 4.1](#)). En febrero de 2005 se recogió alrededor de una tonelada de suelo de las tres parcelas de control para la realización de los ensayos en microparcelas.

En el mes de enero de 2006 se ha repetido el muestreo en las subparcelas de control y con tratamiento de fosfoyeso. En el centro de cada subparcela de control y de fosfoyeso (en abril de 2003) se tomaron muestras superficiales de suelo (3-4 kg)

para análisis por espectrometría gamma en geometría Marinelli. Por otra parte, se dispone de la colección de muestras de suelo tomadas en las campañas agrícolas 2003 y 2004.

El muestreo se ha completado con calicatas en profundidad en todas las parcelas de control y de aplicación de enmienda de fosfoyeso, realizadas entre los meses de enero y marzo de 2006. Se han realizado tres calicatas en suelo de marisma virgen, recogiendo testigos en el horizonte 0-120 cm.

### 4.1.2. Análisis de parámetros agronómicos en las muestras de suelos

#### 4.1.2.1. Métodos

Los análisis realizados a las muestras de suelos se relacionan a continuación, junto con una indicación del método analítico de referencia. Más detalles pueden encontrarse en Delgado y Torrent (1999 y 2000) y Delgado et al. (2000a, 2000b y 2002).

- pH, CE (Conductividad eléctrica) (1:5, p:v)



Figura 4.1. Detalle de la toma de muestras de suelo.

- MO (Materia orgánica); Walkley y Black (1934)
- Fosforo disponible; Olsen *et al.*, 1954
- Extracto de pasta saturada; Richards, 1973
  - ⇒ pH, CE, sulfato
  - ⇒ Cationes solubles: Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> (espectrofotometría de emisión atómica y Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> (espectrofotometría de absorción atómica)
  - ⇒ Fósforo disuelto; Murphy and Riley (1962),
- Extracto suelo: KCl 2 M (1:10, p:v)
  - ⇒ N-NO<sub>3</sub> (Nitrógeno en forma de nitrato); Mulvaney (1996).
  - ⇒ N-NO<sub>2</sub> (Nitrógeno en forma de nitrito); Griess-Ilosvay, según describe Mulvaney (1996).
  - ⇒ N-NH<sub>4</sub> (Nitrógeno en forma de amonio); Mulvaney (1996).
- N Kjeldhal (N total)
- CIC (Capacidad Intercambio catiónico); Tucker, 1954; Cope y Evans, 1985).

⇒ Cationes intercambiables

#### 4.1.2.2. Resultados

Los resultados para las muestras de septiembre de 2004 se resumen en las tablas 4.1 a 4.3, para las distintas subparcelas de control (CA, CB y CC) y las tratadas con fosfoyeso (PGA, PGB y PGC) y, en cada caso, para los tres intervalos de profundidad muestreados (0-30, 30-60 y 60-90 cm).

La humedad relativa crece con la profundidad, desde valores 13-15% en el horizonte 0-30 cm hasta alcanzar valores de 20-28% en el intervalo de 60-90 cm. El pH resulta bastante uniforme, con un valor medio de 8.4.

Las determinaciones de CO, MO oxidable y MO total (%), realizados en la capa superficial no presentan variaciones significativas con respecto a la aplicación de la enmienda (que no aporta materia orgánica).

La Fig. 4.2 muestra los perfiles de CE con profundidad para parcelas de control y de fosfoyeso. La

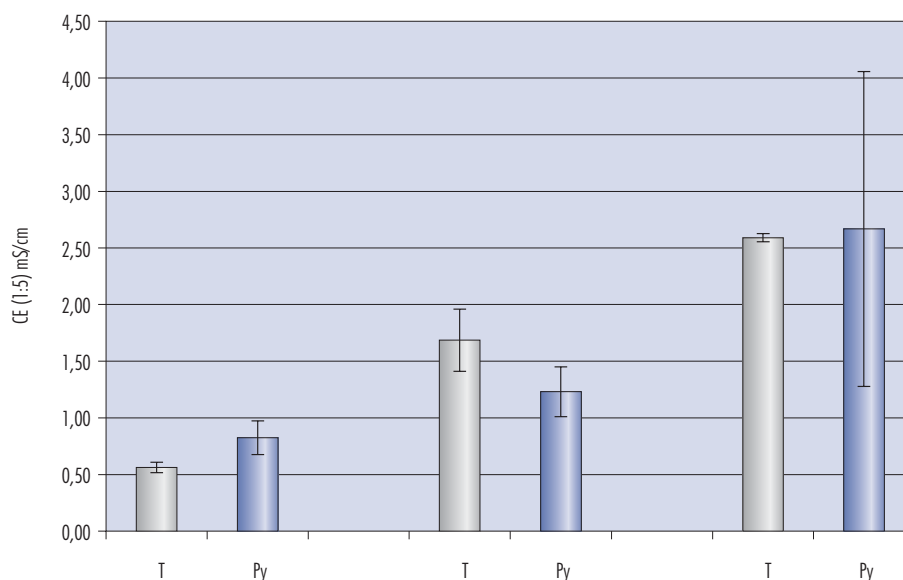


Figura 4.2. Determinación de la Conductividad Eléctrica CE (1:5) mS cm<sup>-1</sup> para las distintas parcelas testigo (T) y con tratamiento de fosfoyeso (PG) a distintas profundidades (0-30cm, 30-60cm, 60-90cm – de izquierda a derecha -). Tratamientos: Testigo (T), Fosfoyeso (PG). Las barras representan los valores medios para las tres parcelas de un mismo tratamiento con sus correspondientes desviaciones estándar. Muestras de septiembre de 2004.

Tabla 4.1  
Análisis de suelos al inicio de la campaña de 2004 para las distintas parcelas de control (CA, CB y CC) y con tratamiento de fosfoyeso (PGA-C) y distintas profundidades.

Parcela	Prof (cm)	H (%)	pH (1:5)	CE (1:5) mS cm <sup>-1</sup>	CO %	MO ox. %	MO total %	POlsen mg kg <sup>-1</sup>	P en solución (MRP) mg L <sup>-1</sup>	Carbonatos
CA	0-30	13,3	8,45	0,54	0,62	1,07	1,41	7,9	0,051	0,95
CB	0-30	17,3	8,41	0,53	0,60	1,05	1,38	17,5	0,051	0,95
CC	0-30	15,8	8,52	0,61	0,60	1,05	1,38	18,9	0,041	0,9
PGA	0-30	13,7	8,32	0,81	0,62	1,07	1,41	13,5	0,038	1,08
PGB	0-30	12,0	8,23	0,98	0,62	1,07	1,41	21,1	0,050	1,36
PGC	0-30	14,9	8,35	0,69	0,59	1,03	1,35	15,3	0,038	1,02
CA	30-60	19,5	8,36	1,84				6,4	0,020	0,81
CB	30-60	22,2	8,24	1,84				5,5	0,091	0,71
CC	30-60	22,4	8,34	1,37				6,6	0,019	0,65
PGA	30-60	19,8	8,4	1,38				4,7	0,027	0,81
PGB	30-60	22,4	8,34	1,34				7,0	0,025	0,79
PGC	30-60	21,2	8,46	0,98				6,0	0,035	0,6
CA	60-90	20,0	8,48	2,60				3,5	0,026	0,7
CB	60-90	32,1	8,34	2,62				5,5	0,037	0,64
CC	60-90	28,4	8,43	2,55				7,5	0,047	0,4
PGA	60-90	24,2	8,3	3,43				4,9	0,020	0,8
PGB	60-90	23,1	8,22	3,51				5,3	0,021	0,69
PGC	60-90	25,3	8,65	1,07				6,6	0,045	0,76

conductividad eléctrica crece con la profundidad, mostrando la influencia de la capa freática salina.

La Fig. 4.3 recoge las determinaciones analíticas de P-Olsen para extracto de pasta saturada. Se ha documentado que la enmienda aplicada es un material que aporta una cantidad considerable de P (contenido de P en fosfoyeso: 5.6 g kg<sup>-1</sup> - Hurtado,

2005), siendo gran parte del P presente en el fosfoyeso altamente soluble y, por lo tanto, asimilable por el cultivo. No obstante, la dispersión estadística no permite concluir variaciones significativas en el contenido de P-Olsen en nuestro ensayo de campo.

Las figuras 4.4 a 4.7 muestran la distribución en el perfil del suelo de los cationes Na, K, Mg y Ca. El

Tabla 4.2  
Análisis de suelos al inicio de la campaña de 2004 para extracto de pasta saturada.

Parcela	Prof (cm)	CE mS cm <sup>-1</sup>	Na <sup>+</sup> mg L <sup>-1</sup>	Na <sup>+</sup> mmol L <sup>-1</sup>	K <sup>+</sup> mg L <sup>-1</sup>	K <sup>+</sup> mmol L <sup>-1</sup>	Ca <sup>2+</sup> mg L <sup>-1</sup>	Ca <sup>+</sup> mmol L <sup>-1</sup>	Mg <sup>2+</sup> mg L <sup>-1</sup>	Mg <sup>+</sup> mmol L <sup>-1</sup>	RAS
CA	0-30	3,5	360,0	15,7	37,2	0,95	428,0	10,7	167,9	7,0	5,3
CB	0-30	2,6	257,1	11,2	32,6	0,83	354,1	8,9	119,8	5,0	4,2
CC	0-30	8,2	366,8	15,9	39,9	1,02	402,4	10,1	164,3	6,8	5,5
PGA	0-30	4,6	378,0	16,4	41,5	1,06	831,6	20,8	247,1	10,3	4,2
PGB	0-30	5,5	376,5	16,4	49,5	1,27	1139,4	28,5	278,6	11,6	3,7
PGC	0-30	8,1	253,3	11,0	35,2	0,90	596,7	14,9	188,2	7,8	3,3
CA	30-60	7,5	984,1	42,8	55,2	1,42	776,3	19,4	599,8	25,0	9,1
CB	30-60	5,5	757,9	33,0	33,5	0,86	798,2	20,0	434,2	18,1	7,6
CC	30-60	7,9	619,1	26,9	39,9	1,02	721,3	18,0	364,6	15,2	6,6
PGA	30-60	6,6	809,4	35,2	40,9	1,05	732,0	18,3	459,8	19,2	8,1
PGB	30-60	6,6	822,5	35,8	1,7	0,04	815,9	20,4	484,5	20,2	7,9
PGC	30-60	8,1	545,3	23,7	38,4	0,99	465,7	11,6	298,1	12,4	6,8
CA	60-90	12,0	1965,2	85,4	56,3	1,44	790,3	19,8	824,9	34,4	16,4
CB	60-90	9,3	1409,6	61,3	50,8	1,30	738,0	18,5	614,6	25,6	13,1
CC	60-90	7,2	1535,8	66,8	48,4	1,24	842,1	21,1	633,1	26,4	13,7
PGA	60-90	12,9	1888,1	82,1	62,2	1,59	939,6	23,5	853,5	35,6	15,1
PGB	60-90	10,3	1526,2	66,4	51,1	1,31	640,3	16,0	743,5	31,0	13,7
PGC	60-90	8,1	812,9	35,3	34,5	0,89	266,9	6,7	286,9	12,0	11,6

Na y el Mg muestran un fuerte incremento de su concentración con la profundidad, asociado al efecto de la capa freática salina, mientras que la distribución de K (aportado con el fertilizante) no muestra variaciones significativas con la profundidad. Dentro de la dispersión estadística (correspondiente a las tres réplicas experimentales de cada tratamiento) no es posible establecer diferencias significativas en las concentraciones de Na, K y Mg

debidas a la aplicación de fosfoyeso en las condiciones de nuestro ensayo. La aplicación de fosfoyeso, rico en Ca, sí supone un incremento significativo en la concentración de Ca en pasta saturada en el horizonte 0-30 cm del suelo. A profundidades mayores no se aprecian diferencias significativas entre las parcelas de fosfoyeso y las de control (nótese que las medidas se realizan 1.5 años después de la aplicación del fosfoyeso).

Tabla 4.3  
Análisis de suelos al inicio de la campaña de 2004 para extracto KCl 2M (1:10; p:v)

Parcela	Prof (cm)	N-NO2 mg kg <sup>-1</sup>	N-NO3 mg kg <sup>-1</sup>	N-NH4 mg kg <sup>-1</sup>
CA	0-30	0,14	13,4	7,57
CB	0-30	0,09	15,0	2,96
CC	0-30	0,05	16,8	1,06
PGA	0-30	0,14	14,3	7,29
PGB	0-30	0,07	15,2	1,76
PGC	0-30	0,04	11,2	0,44
CA	30-60	0,10	10,6	3,61
CB	30-60	0,11	12,2	0,28
CC	30-60	0,09	10,6	0,42
PGA	30-60	0,10	9,5	3,13
PGB	30-60	0,10	14,0	0,81
PGC	30-60	0,07	7,6	1,69
CA	60-90	0,07	7,1	6,00
CB	60-90	0,06	7,4	2,43
CC	60-90	0,03	6,6	0,12
PGA	60-90	0,06	7,2	4,70
PGB	60-90	0,08	7,0	0,74
PGC	60-90	0,19	4,8	14,34

Finalmente, la Fig. 4.8 muestra la razón de absorción de Na para los dos tratamientos y los tres intervalos de profundidad estudiados en el suelo. La aplicación de PG persigue disminuir el valor de este parámetro. En nuestro ensayo, si bien el valor medio en el horizonte 0-30 cm del suelo es menor en las parcelas tratadas que en las de control, la dispersión estadística no permite concluir diferencias significativas en las condiciones y rango temporal de nuestro ensayo.

### 4.1.3. Análisis de las muestras de suelos por espectrometría gamma

#### 4.1.3.1. Método

Se aplican el mismo método de análisis utilizado para las muestras de fosfoyeso, y comentado en el capítulo anterior.

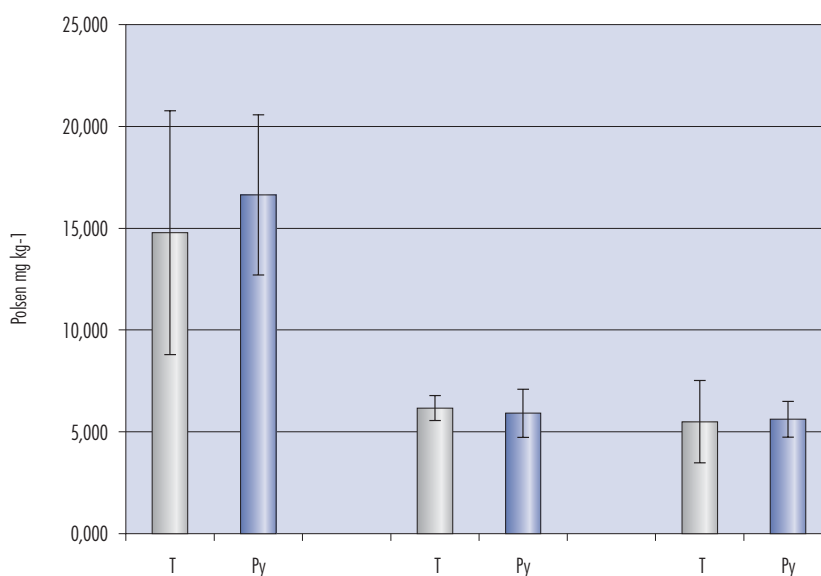


Figura 4.3. Determinación de Polsen mg kg<sup>-1</sup> en septiembre de 2004 para extracto de pasta saturada para las distintas parcelas testigo (T) y con tratamiento de fosfoyeso (PG) a distintas profundidades (0-30cm, 30-60cm, 60-90cm – de izquierda a derecha). Las barras representan los valores medios para las tres parcelas de un mismo tratamiento con sus correspondientes desviaciones estándar.

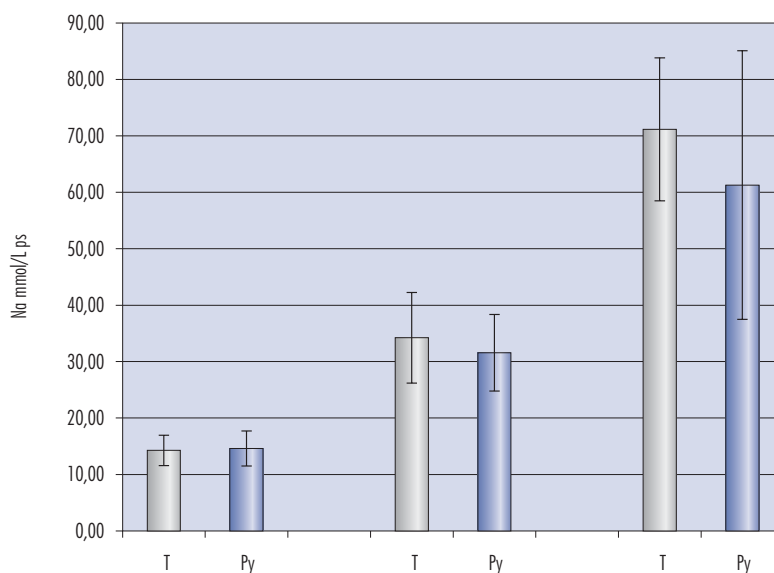


Figura 4.4. Determinación de Na mmol/L ps al inicio de la campaña de 2004 para extracto de pasta saturada para las distintas parcelas testigo (T) y con tratamiento de fosfoyeso (PG) a distintas profundidades (0-30cm, 30-60cm, 60-90cm – de izquierda a derecha). Las barras representan los valores medios para las tres parcelas de un mismo tratamiento con sus correspondientes desviaciones estándar.



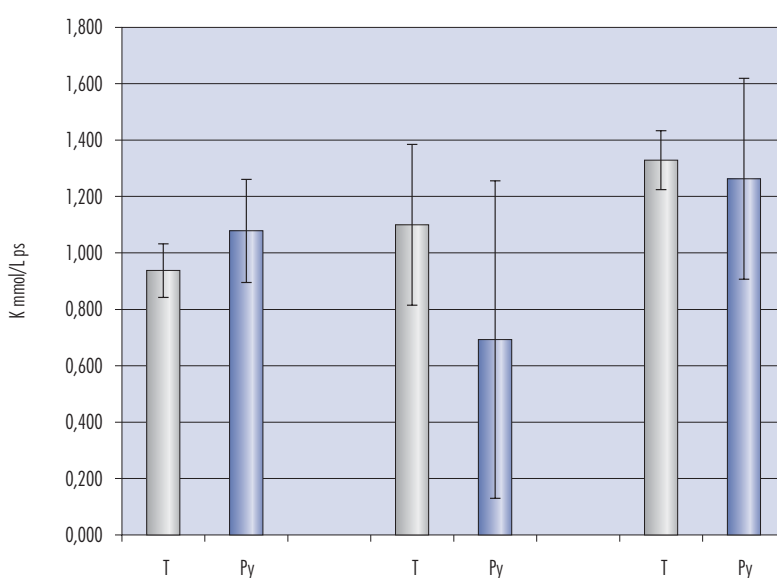


Figura 4.5. Determinación de K mmol/L ps al inicio de la campaña de 2004 para extracto de pasta saturada para las distintas parcelas testigo (T) y con tratamiento de fosfoyeso (PG) a distintas profundidades (0-30cm, 30-60cm, 60-90cm— de izquierda a derecha). Las barras representan los valores medios para las tres parcelas de un mismo tratamiento con sus correspondientes desviaciones estándar.

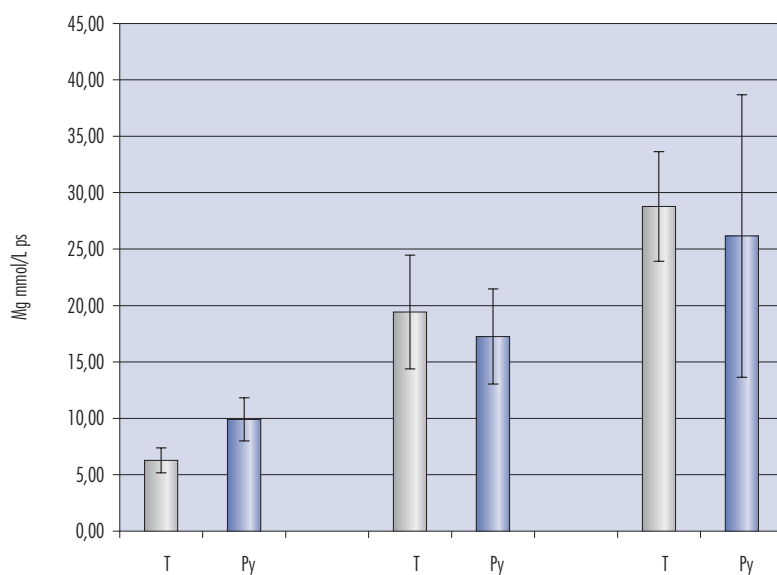


Figura 4.6. Determinación de Mg mmol/L ps al inicio de la campaña de 2004 para extracto de pasta saturada para las distintas parcelas testigo (T) y fosfoyeso (PG) a distintas profundidades (0-30cm, 30-60cm, 60-90cm — de izquierda a derecha). Las barras representan los valores medios para las tres parcelas de un mismo tratamiento con sus correspondientes desviaciones estándar.

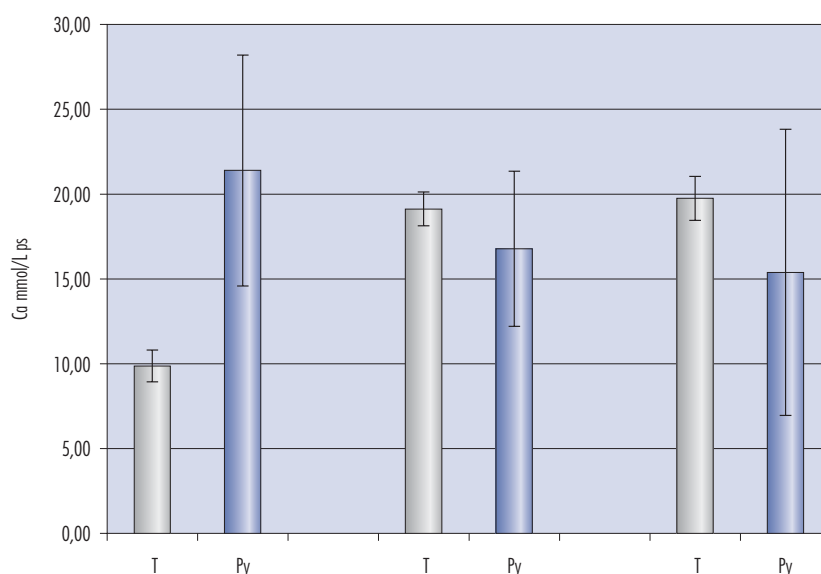


Figura 4.7. Determinación de Ca mmol/L ps al inicio de la campaña de 2004 para extracto de pasta saturada para las distintas parcelas testigo (T) y con tratamiento de fosfoyeso (PG) a distintas profundidades (0-30cm, 30-60cm, 60-90cm— de izquierda a derecha). Las barras representan los valores medios para las tres parcelas de un mismo tratamiento con sus correspondientes desviaciones estándar.

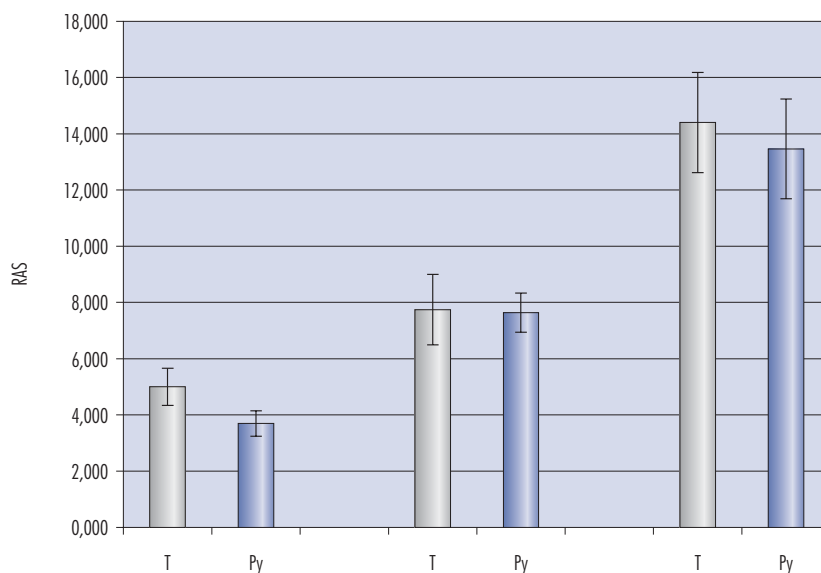


Figura 4.8. Determinación del (RAS) Relación de Absorción de Sodio, al inicio de la campaña de 2004 para extracto de pasta saturada para las parcelas testigo (T) fosfoyeso (PG) a distintas profundidades (0-30cm, 30-60cm, 60-90cm — de izquierda a derecha). Las barras representan los valores medios para las tres parcelas de un mismo tratamiento con sus correspondientes desviaciones estándar.

Tras su colección, todas las muestras de suelo superficiales fueron secadas en el laboratorio a 110 °C durante 24 horas, molidas y pasadas por un tamiz (<0.5 mm) antes de ser introducidas en un recipiente tipo Marinelli para su medida por espectrometría gamma. Estos recipientes fueron llenados hasta su borde y posteriormente sellados para asegurar el no escape del  $^{222}\text{Rn}$  formado como descendiente del  $^{226}\text{Ra}$ . Todas las medidas por espectrometría gamma se realizaron al menos un mes después de la preparación y sellado de las muestras para asegurar la existencia de equilibrio secular entre  $^{226}\text{Ra}$  y sus descendientes.

Para los análisis de suelos se han utilizado dos geometrías distintas de recuento:

- Geometría Marinelli, que utiliza una curva de calibración en eficiencias generada por el método de Montecarlo.
- Geometría Petri, que utiliza una curva de calibración en eficiencias generadas a partir de la medida de una muestra patrón, fabricada a partir de una muestra de suelo a la que se

añade una solución trazadora con  $^{133}\text{Ba}$ ,  $^{152}\text{Eu}$  y  $^{137}\text{Cs}$ .

#### 4.1.3.2. Resultados

Las siguientes tablas recogen los resultados obtenidos, que comprenden el análisis de las muestras de enero de 2003 (Tabla 4.4, situación inicial de referencia, parcelas asignadas a control y a tratamiento – aún no aplicado, pero con historial de tratamiento conjunto de la finca con fosfoyeso – horizonte 0-30 cm, y calicatas a 30-60 y 60-90 cm en C2 y PG2), septiembre de 2004 (Tabla 4.5, dos campañas agrícolas después de la primera aplicación experimental de fosfoyeso, en abril de 2003, y con la misma distribución de muestras), octubre de 2004 (Tabla 4.6, pocos días después de la segunda aplicación controlada de fosfoyeso, sólo muestras del horizonte 0-30 cm), y enero de 2006 (Tabla 4.7, una campaña agrícola después del segundo tratamiento, con la misma distribución de muestras que en enero de 2003 y septiembre de 2004).

El conjunto de muestras se completa con tres calicatas en suelo de marisma virgen, y con un muestreo

**Tabla 4.4**  
Análisis de muestras de suelos por espectrometría gamma.

Muestra (Enero 2003)	Detector	$^{226}\text{Ra}(^{214}\text{Bi})$	$^{210}\text{Pb}$	$^{228}\text{Th}(^{228}\text{Ac})$	$^{228}\text{Ra}(^{212}\text{Pb})$	$^{40}\text{K}$	$^{137}\text{Cs}$
		Bq kg <sup>-1</sup>					
C1 (0-30cm)	R	30.8 ± 1.1	36 ± 6	35.3 ± 1.5	40.6 ± 0.7	837 ± 12	2.94 ± .18
C2 (0-30cm)	R	28.1 ± 1.7	38 ± 10	32.7 ± 1.1	39.7 ± 0.7	828 ± 19	4.0 ± 0.6
C2 (30-60cm)	X	26.2 ± 0.7	N.M.	37.4 ± 0.9	40.3 ± 0.8	830 ± 25	1.63 ± .12
C2 (60-90cm)	X	26.3 ± 0.7	28 ± 2	38.3 ± 0.9	42.4 ± 0.6	861 ± 7	1.2 ± 0.2
C3 (0-30cm)	X	30.8 ± 0.6	35 ± 6	37.4 ± 0.7	41.1 ± 0.7	838 ± 7	2.29 ± .12
PG1 (0-30cm)	R	30.0 ± 1.8	35 ± 6	37.7 ± 1.2	40.1 ± 1.4	856 ± 19	2.22 ± .18
PG2 (0-30cm)	R	29.1 ± 0.9	38 ± 10	33.1 ± 1.1	37.9 ± 0.7	840 ± 20	3.1 ± 0.7
PG2 (30-60cm)	R	25.5 ± 1.4	N.M.	44 ± 2	38.0 ± 1.1	880 ± 60	2.4 ± 0.3
PG2 (60-90cm)	X	24.0 ± 0.8	N.M.	37.1 ± 1.6	39.9 ± 1.2	876 ± 13	1.6 ± 0.2
PG3 (0-30cm)	X	34.7 ± 1.1	N.M.	38.1 ± 1.3	39.5 ± 0.7	830 ± 13	1.0 ± 0.2

Geometría Petri  $\Phi$  10 cm en detector de Germanio tipo ReGe (R) y XTra (X).  $^{226}\text{Ra}$  determinado a través de la emisión de 609.4 keV del  $^{214}\text{Bi}$  (no corregida por coincidencias), asumiendo equilibrio secular en muestras selladas durante un período mínimo de tres semanas. Resultado de  $^{210}\text{Pb}$  no corregido por autoabsorción. Las incertidumbres ( $1\sigma$ ) corresponden a la estadística de recuento.

Tabla 4.5  
Análisis de muestras de suelos por espectrometría gamma.

Muestra (Sept. 2004)	Detector	$^{226}\text{Ra}(^{214}\text{Bi})$	$^{210}\text{Pb}$	$^{228}\text{Th}(^{228}\text{Ac})$	$^{226}\text{Ra}(^{212}\text{Pb})$	$^{40}\text{K}$	$^{137}\text{Cs}$
		Bq kg <sup>-1</sup>					
C1 (0-30cm)	R <sub>M</sub>	32.2 ± 0.3	30 ± 2	33.9 ± 0.4	35.0 ± 0.2	787 ± 10	3.36 ± .04
C2 (0-30cm)	X <sub>p</sub>	31.2 ± 0.6	N.M.	40.3 ± 0.8	42.0 ± 1.1	908 ± 10	3.54 ± .15
C2 (30-60cm)	X <sub>p</sub>	26.3 ± 0.7	N.M.	40.4 ± 0.9	45.0 ± 1.0	937 ± 10	1.33 ± .14
C3 (0-30cm)	R <sub>M</sub>	32.3 ± 0.3	32 ± 3	34.9 ± 0.6	36.2 ± 0.4	826 ± 11	1.89 ± .14
PG1 (0-30cm)	R <sub>M</sub>	41.1 ± 0.3	N.M.	32.7 ± 0.5	34.1 ± 0.3	756 ± 10	2.60 ± .04
PG2 (0-30cm)	X <sub>p</sub>	38.0 ± 1.0	N.M.	38.3 ± 1.3	44.0 ± 1.0	880 ± 25	5.2 ± 0.3
PG2 (30-60cm)	X <sub>p</sub>	41.0 ± 1.0	N.M.	40.8 ± 0.9	42.6 ± 0.9	865 ± 9	1.53 ± .14
PG2 (60-90cm)	X <sub>p</sub>	23.8 ± 0.8	N.M.	39.3 ± 1.3	40.9 ± 1.1	840 ± 25	N.D.
PG3 (0-30cm)	X <sub>M</sub>	35.8 ± 0.3	30 ± 4	38.3 ± 0.5	35.2 ± 0.2	N.M.	1.29 ± .05

Geometría Petri  $\Phi$  10 cm (P), o Marinelli (M) en detector de Germanio tipo ReGe (R) y XTra (X).  $^{226}\text{Ra}$  determinado a través de la emisión de 609.4 keV del  $^{214}\text{Bi}$  (no corregida por coincidencias), asumiendo equilibrio secular en muestras selladas durante un período mínimo de tres semanas. Resultado de  $^{210}\text{Pb}$  no corregido por autoabsorción. Las incertidumbres ( $1\sigma$ ) corresponden a la estadística de recuento.

de suelos en horizonte superficial, correspondientes a seis parcelas de la zona de Las Marismas de Lebrija, en las que se recolectaron muestras de tomate industrial (Tabla 4.8).

Los analitos determinados son:

- $^{226}\text{Ra}$  (asumiendo equilibrio secular con su descendiente,  $^{214}\text{Bi}$ , en muestras selladas para evitar fugas de  $^{222}\text{Rn}$ , y medidas al menos 4 semanas después de su preparación), que es el principal radionúclido de interés, por su alta concentración en el fosfoyeso.
- $^{210}\text{Pb}$ , también de la serie natural del  $^{238}\text{U}$  y descendiente del  $^{226}\text{Ra}$ . La situación de equilibrio secular puede alterarse en sistemas naturales, sin que se altere ésta en el proceso de medida. Por la baja energía de sus emisiones gamma, los procesos de autoabsorción en la muestra son importantes y la calibración de eficiencias realizada en geometría Petri solo proporciona una estimación semicuantitativa de este analito.
- $^{238}\text{Th}$  (determinado a partir del  $^{228}\text{Ac}$ ), y el  $^{228}\text{Ra}$  (determinado a partir de su descendiente, el  $^{212}\text{Pb}$ ), ambos pertenecientes a la serie

natural de Torio, como radionúclidos naturales de referencia, que no se deben ver afectados por el tratamiento con fosfoyeso.

- $^{40}\text{K}$ , radionúclido natural de larga semivida, no vinculado a ninguna de las series del Uranio ni el Torio.
- $^{137}\text{Cs}$ , radionúclido de origen artificial, introducido en la biosfera a raíz de las pruebas nucleares atmosféricas (con pico de producción en 1963) o accidentes nucleares (como el de Chernobyl, aunque su incidencia en nuestra zona de estudio no resulta apreciable).

Los resultados obtenidos en las medidas de los suelos superficiales colectados en las parcelas de control son típicos de suelos no afectados por actividades antropogénicas que impliquen su contaminación en radionucleidos naturales o artificiales, y pueden servir por lo tanto como valores de referencia para evaluar el posible impacto directo (desde el punto de vista radiactivo) producido en los suelos de parcelas adyacentes por la enmienda de fosfoyeso.

La actividad específica media de  $^{226}\text{Ra}$  en enero de 2003 para todas las parcelas (situación de referencia inicial, Tabla 4.4) en el horizonte superficial

Tabla 4.6  
Análisis de muestras de suelos por espectrometría gamma.

Muestra (Octubre 2004)	Detector	$^{226}\text{Ra}(^{214}\text{Bi})$	$^{210}\text{Pb}$	$^{228}\text{Th}(^{228}\text{Ac})$	$^{228}\text{Ra}(^{212}\text{Pb})$	$^{40}\text{K}$	$^{137}\text{Cs}$
		Bq kg <sup>-1</sup>					
C1 (0-30cm)	R <sub>M</sub>	36.2 ± 0.2	35 ± 2	35.4 ± 0.4	37.1 ± 0.3	826 ± 10	3.23 ± .09
C3 (0-30cm)	X <sub>M</sub>	33.0 ± 0.3	39 ± 4	38.0 ± 0.4	34.9 ± 0.2	N.M.	1.66 ± .05
PG1 (0-30cm)	R <sub>M</sub>	79.9 ± 0.5	45 ± 2	31.6 ± 0.5	32.9 ± 0.3	715 ± 10	2.04 ± .04
PG2 (0-30cm)	X <sub>M</sub>	46.3 ± 0.3	48 ± 4	35.8 ± 0.4	33.3 ± 0.2	N.M.	3.38 ± .05
PG3 (0-30cm)	X <sub>M</sub>	75.7 ± 0.5	44 ± 2	35.6 ± 0.6	36.6 ± 0.3	826 ± 11	1.03 ± .10

Geometría Marinelli (M) en detector de Germanio tipo ReGe (R) y XTra (X).  $^{226}\text{Ra}$  determinado a través de la emisión de 609.4 keV del  $^{214}\text{Bi}$  (no corregida por coincidencias), asumiendo equilibrio secular en muestras selladas durante un período mínimo de tres semanas. Resultado de  $^{210}\text{Pb}$  no corregido por autoabsorción. Las incertidumbres ( $1\sigma$ ) corresponden a la estadística de recuento.

Tabla 4.7  
Análisis de muestras de suelos por espectrometría gamma.

Muestra (Enero 2006)	Detector	$^{226}\text{Ra}(^{214}\text{Bi})$	$^{210}\text{Pb}$	$^{228}\text{Th}(^{228}\text{Ac})$	$^{228}\text{Ra}(^{212}\text{Pb})$	$^{40}\text{K}$	$^{137}\text{Cs}$
		Bq kg <sup>-1</sup>					
C1 (0-30cm)	R	37.6 ± 1.3	59 ± 9	30 ± 2	46.6 ± 0.5	590 ± 12	3.4 ± 0.5
C2 (0-30cm)	R	34.5 ± 0.6	N.M.	29.9 ± 1.0	34.1 ± 0.4	630 ± 13	3.2 ± 0.2
C2 (30-60cm)	R	28.7 ± 0.7	33 ± 4	35.8 ± 1.1	46.1 ± 0.5	680 ± 15	0.8 ± 0.2
C2 (60-90cm)	X	22.8 ± 0.8	36 ± 4	33.9 ± 1.3	32.5 ± 0.4	622 ± 8	N.D.
C3 (0-30cm)	X	36.1 ± 0.9	51 ± 4	29.9 ± 1.1	32.1 ± 0.8	640 ± 8	1.6 ± 0.3
PG1 (0-30cm)	X	33.9 ± 1.0	65 ± 5	30.7 ± 0.7	31.2 ± 0.4	607 ± 9	2.4 ± 0.2
PG2 (0-30cm)	R	41.7 ± 0.9	51 ± 6	31.6 ± 1.3	31.7 ± 0.8	648 ± 7	3.2 ± 0.2
PG2 (30-60cm)	X	29.1 ± 0.9	27 ± 5	33.5 ± 1.2	33.3 ± 0.4	670 ± 8	N.D.
PG2 (60-90cm)	X	24.0 ± 0.9	N.M.	36.8 ± 1.4	33.7 ± 0.8	663 ± 7	N.D.
PG3 (0-30cm)	X	41.7 ± 0.9	44 ± 4	36.2 ± 1.0	33.2 ± 0.7	681 ± 7	1.18 ± 0.12

Geometría Petri  $\Phi$  10 cm en detector de Germanio tipo ReGe (R) y XTra (X).  $^{226}\text{Ra}$  determinado a través de la emisión de 609.4 keV del  $^{214}\text{Bi}$  (no corregida por coincidencias), asumiendo equilibrio secular en muestras selladas durante un período mínimo de tres semanas. Resultado de  $^{210}\text{Pb}$  no corregido por autoabsorción. Las incertidumbres ( $1\sigma$ ) corresponden a la estadística de recuento.

Tabla 4.8  
Análisis de muestras de suelos por espectrometría gamma.

Muestra (Junio 2005-Tomates)	Detector	$^{226}\text{Ra}(^{214}\text{Bi})$	$^{210}\text{Pb}$	$^{228}\text{Th}(^{228}\text{Ac})$	$^{228}\text{Ra}(^{212}\text{Pb})$	$^{40}\text{K}$	$^{137}\text{Cs}$
		Bq kg <sup>-1</sup>					
4050-51-C	X	24.2 ± 0.8	N.M.	32.1 ± 1.2	30.1 ± 0.3	595 ± 7	2.8 ± 0.2
5019-A	X	32.1 ± 0.8	44 ± 2	32.6 ± 1.2	31.6 ± 0.3	641 ± 8	1.9 ± 0.3
1010-C	X	36.7 ± 0.9	47 ± 4	29.4 ± 1.3	31.0 ± 0.3	596 ± 7	4.5 ± 0.5
2009-A	X	30.0 ± 0.9	37 ± 4	34.1 ± 1.1	33.0 ± 0.8	641 ± 7	1.7 ± 0.2
1001-C	X	35.9 ± 0.9	33 ± 3	29.4 ± 1.1	28.8 ± 0.7	558 ± 7	2.4 ± 0.2
2003-C	X	29.2 ± 0.7	45 ± 3	32.4 ± 0.9	31.6 ± 0.7	607 ± 6	1.0 ± 0.2

Geometría Petri  $\Phi$  10 cm en detector de Germanio tipo ReGe (R) y XTra (X).  $^{226}\text{Ra}$  determinado a través de la emisión de 609.4 keV del  $^{214}\text{Bi}$  (no corregida por coincidencias), asumiendo equilibrio secular en muestras selladas durante un período mínimo de tres semanas. Resultado de  $^{210}\text{Pb}$  corregido por autoabsorción. Las incertidumbres ( $1\sigma$ ) corresponden a la estadística de recuento.

(0-30 cm) resulta de  $31 \pm 2$  Bq kg<sup>-1</sup>. Esta actividad es el resultado del contenido natural del suelo, eventualmente enriquecido con las aplicaciones históricas de fosfoyeso. Las concentraciones de  $^{226}\text{Ra}$  medidas en las fincas del entorno (Tabla 4.8) resultan comparables ( $31 \pm 5$  Bq kg<sup>-1</sup>). Dentro de la finca experimental, las concentraciones de  $^{226}\text{Ra}$  en capas del suelo más profundas son menores ( $25.5 \pm 0.9$  Bq kg<sup>-1</sup>), lo que resulta congruente, dado que el fosfoyeso se aplica en el horizonte superficial.

En cuanto a la evolución en el tiempo de las concentraciones de  $^{226}\text{Ra}$ , en septiembre de 2004 (Tabla 4.5), la actividad específica media de  $^{226}\text{Ra}$  para las parcelas de control y tratadas con fosfoyeso en el horizonte superficial (0-30 cm) resultan de  $31.9 \pm 0.6$  Bq kg<sup>-1</sup> y  $40.0 \pm 1.8$  Bq kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Habida cuenta de la cantidad de fosfoyeso aplicada ( $25 \text{ Mg ha}^{-1}$ ), de su contenido en  $^{226}\text{Ra}$  (véase caracterización de la enmienda), y asumiendo su mezcla uniforme en un espesor de 0-30 cm en un suelo con densidad aparente de  $1300 \text{ kg m}^{-3}$ , los incrementos esperados en los valores de la actividad específicas de  $^{226}\text{Ra}$  sería del orden de 4 Bq kg<sup>-1</sup>. Estos incrementos resultan congruentes con los valores encontrados. En octubre de 2004 (Tabla 4.6) la actividad específica media de  $^{226}\text{Ra}$  para las parcelas de control y tratadas con fosfoyeso en el horizonte superficial (0-30 cm) resultan de  $35 \pm 2$  Bq kg<sup>-1</sup> y  $67 \pm 18$  Bq kg<sup>-1</sup>, respectivamente. La gran dispersión de los datos de la parcela de fosfo-

yeso indica la deficiente homogeneidad en la aplicación de fosfoyeso (realizada unas semanas antes del muestreo). Finalmente, en enero de 2006 (Tabla 4.7) la actividad específica media de  $^{226}\text{Ra}$  para las parcelas de control y tratadas con fosfoyeso en el horizonte superficial (0-30 cm) resultan de  $36.1 \pm 1.3$  Bq kg<sup>-1</sup> y  $39 \pm 4$  Bq kg<sup>-1</sup>, respectivamente. La dispersión en las concentraciones se atenúa con el tiempo, a consecuencia de las labores agrícolas, si bien sigue siendo mayor en las parcelas tratadas con fosfoyeso. Aunque resulta posible cierto grado de dispersión horizontal (interferencia entre tratamientos) y vertical (nótese como las concentraciones en el horizonte 30-60 cm son relativamente más altas que en horizontes más profundos), no parece que el incremento en el tiempo en las concentraciones medias de  $^{226}\text{Ra}$  en las parcelas de control pueda explicarse exclusivamente por esta vía, por lo que no hay que descartar factores sistemáticos en el tratamiento de las muestras, por lo que los análisis radioquímicos serán de gran utilidad para una mejor comprensión del efecto del fosfoyeso sobre estos suelos.

Los radionucleidos emisores gamma representativos de la serie del torio ( $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Th}$ ) se encuentran en el mismo rango de actividades ( $30\text{-}40$  Bq kg<sup>-1</sup>), estando sus variaciones más relacionadas con la dispersión de intrínseca en las muestras que con el momento o lugar de colección de éstas (lo que incluye tanto el tratamiento como la distribución en

profundidad). Por último, es de hacer notar la presencia en cantidades mensurables aunque muy pequeñas ( $1-3 \text{ Bq kg}^{-1}$ ) del radionucleido artificial  $^{137}\text{Cs}$ .

En cuanto al  $^{40}\text{K}$ , su presencia en forma de sales solubles, hace que su concentración y distribución en el horizonte del suelo varíe en el tiempo en función del grado de humedad y de la intrusión de la capa freática salina.

Con independencia de la justificación teórica de los resultados, y a la luz simplemente de los resultados experimentales obtenidos, podemos concluir indicando que la aplicación de la enmienda de fosfoyeso sólo ha producido un incremento moderado en las actividades específicas de  $^{226}\text{Ra}$  y descendientes en los suelos tratados. En este sentido creemos necesario indicar cuáles pueden ser valores normales de referencia. Aunque existen numerosos estudios parciales por toda la geografía del planeta, quizás se pueda obtener una perspectiva global a partir de la **Figura 4.9**, donde se muestra el mapa de uranio-equivalente para los Estados Unidos, construido a partir de la medida de radiación gamma en vuela de baja cota. Para la confección del mapa se ha medido la ventana de energía correspondiente a

la emisión del  $^{214}\text{Bi}$  y se asume que el uranio está en equilibrio secular con todos sus descendientes, de modo que este mapa nos da también idea de la distribución de  $^{226}\text{Ra}$ . Las unidades para el Uranio se expresan en ppm, y pueden convertirse en  $\text{Bq kg}^{-1}$  multiplicando por 12.4. Sólo el horizonte del suelo de 0-25 cm contribuye de manera efectiva a la radiación detectada. Tenemos así que las concentraciones normales de  $^{226}\text{Ra}$  quedan por debajo de los  $70 \text{ Bq kg}^{-1}$ , con valores más frecuentes entre 20 y  $40 \text{ Bq kg}^{-1}$ .

#### 4.1.4. Análisis radioquímicos de las muestras de suelos

##### 4.1.4.1. Método

EL Servicio de Radioisótopos de la Universidad de Sevilla ha llevado a cabo análisis de isótopos de Uranio y  $^{210}\text{Po}$  en algunas muestras seleccionadas de suelos, siguiendo el mismo procedimiento aplicado a las muestras de fosfoyeso, y que se presentó en el capítulo anterior.

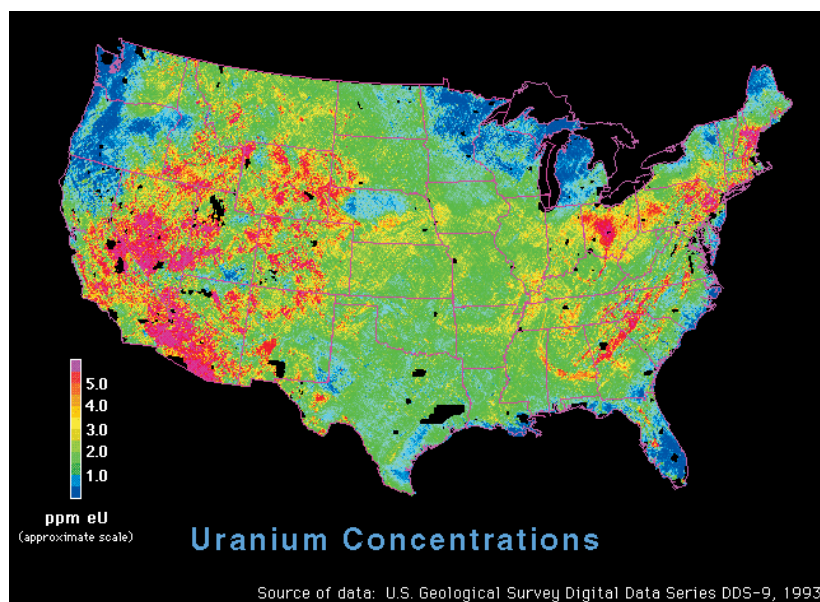


Figura 4.9. Mapa de concentraciones de Uranio equivalente para los Estados Unidos, estimadas a partir de medidas gamma aerea.

El grupo de muestras analizadas comprende: muestra de suelo superficial (0-30 cm) en el centro de las tres parcelas de control y las parcelas tratadas con fosfoyeso, recogidas en enero de 2003 (antes del inicio del experimento, representando, por tanto, la situación inicial de referencia), en septiembre de 2004 (tras la primera aplicación de fosfoyeso en abril de 2003 y tras dos ciclos agronómicos dedicados al cultivo del algodón y de la remolacha), y enero de 2006 (tras la segunda aplicación de fosfoyeso, a finales de septiembre de 2004 y tras año agronómico dedicado al cultivo de algodón). Las muestras de 2004 y 2006 se completan con calicatas tomadas en las parcelas C2 y PG2, a profundidades de 30-60 y 60-90 cm.

#### 4.1.4.2. Resultados

##### 4.1.4.2.1. Isótopos de Uranio en muestras de suelos de 2003

Las actividades específicas medias (Tabla 4.9) resultan de  $12.89 \pm 0.03$  Bq kg<sup>-1</sup> y  $0.465 \pm 0.005$  Bq kg<sup>-1</sup> para el <sup>234</sup>U y <sup>235</sup>U, respectivamente; representando estos valores la situación de referencia antes del inicio de los tratamientos con fosfoyeso.

Las actividad específicas media del <sup>238</sup>U (Tabla 4.10) resulta de  $12.2 \pm 0.6$  Bq kg<sup>-1</sup> y los cocientes isotópicos medios <sup>238</sup>U/<sup>234</sup>U y <sup>238</sup>U/<sup>235</sup>U resultan de  $0.95 \pm 0.03$  y  $27 \pm 5$ , respectivamente.

##### 4.1.4.2.2. Isótopos de Uranio en muestras de suelos de 2004

Las actividades específicas medias de <sup>234</sup>U resultan de  $13.7 \pm 0.03$  Bq kg<sup>-1</sup> y  $14.4 \pm 1.1$  Bq kg<sup>-1</sup> para las parcelas de control y de tratamiento de fosfoyeso, respectivamente. Las correspondientes actividades específicas medias de <sup>235</sup>U resultan de  $0.57 \pm 0.07$  Bq kg<sup>-1</sup> y  $0.59 \pm 0.12$  Bq kg<sup>-1</sup> para las parcelas de control y de tratamiento de fosfoyeso, respectivamente. Destaca la mayor dispersión en los datos de las parcelas de fosfoyeso (tratamiento poco uniforme), y dentro de la dispersión de los valores, las diferencias entre tratamientos no resultan significativas. Habida cuenta de la cantidad de fosfoyeso aplicada ( $25 \text{ Mg ha}^{-1}$ ), de su contenido en isótopos de uranio (véase caracterización de la enmienda), y asumiendo su mezcla uniforme en un espesor de 0-30 cm en un suelo con densidad aparente de  $1300 \text{ kg m}^{-3}$ , los incrementos esperados en los valores de las actividades específicas de <sup>234</sup>U y <sup>235</sup>U serían de 0.9 y 0.04 Bq kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Estos incrementos resultan congruentes con los valores encontrados.

En la parcela tratada con fosfoyeso (Y2 en la tabla), la situación para el <sup>235</sup>U es esencialmente la misma, mientras que para el <sup>234</sup>U se encuentran valores inesperadamente altos en el horizonte intermedio de 30-60 cm, pero se trata de una medida única, y que no se acompaña por los resultados de <sup>238</sup>U (presentados en lo que sigue).

Tabla 4.9  
Análisis de isótopos de Uranio por espectrometría alfa en muestras de suelos de enero de 2003. Medidas realizadas por el Servicio de Radioisótopos de la Universidad de Sevilla.

ID ene-03	ACTIVIDAD			ACTIVIDAD		
	234-U (Bq/kg)	Error (Bq/kg)	AMD (Bq/kg)	235-U (Bq/kg)	Error (Bq/kg)	AMD (Bq/kg)
C1-30-03	12,3513	0,3706	0,0172	0,3611	0,0548	0,0172
C2-30-03	11,9256	0,2888	0,0172	0,5416	0,0470	0,0172
C3-30-03	12,8863	0,3289	0,0172	0,5486	0,0536	0,0172
Y1-30-03	13,7779	0,3276	0,0172	0,4095	0,0423	0,0172
Y2-30-03	12,7184	0,3356	0,0172	0,4565	0,0513	0,0172
Y3-30-03	13,6935	0,3296	0,0172	0,4707	0,0464	0,0172



Tabla 4.10

Análisis de isótopos de Uranio por espectrometría alfa en muestras de suelos de enero de 2003. Medidas realizadas por el Servicio de Radioisótopos de la Universidad de Sevilla

ID ene-03	ACTIVIDAD			Cociente		Cociente	
	238-U (Bq/kg)	Error (Bq/kg)	AMD (Bq/kg)	238U/234U	Error	238U/234U	Error
C1-30-03	12,1051	0,3663	0,0172	0,98	0,04	34	5
C2-30-03	11,2589	0,2778	0,0172	0,94	0,03	21	2
C3-30-03	12,7048	0,3252	0,0172	0,99	0,04	23	2
Y1-30-03	12,4797	0,3042	0,0172	0,91	0,03	30	3
Y2-30-03	11,9545	0,3212	0,0172	0,94	0,04	26	3
Y3-30-03	12,9619	0,3169	0,0172	0,95	0,03	28	3

Las actividades específicas medias de  $^{238}\text{U}$  resultan de  $13.2 \pm 0.4 \text{ Bq kg}^{-1}$  y  $13.3 \pm 0.9 \text{ Bq kg}^{-1}$  para las parcelas de control y de tratamiento de fosfoyeso, respectivamente, mientras que el incremento esperado por el tratamiento sería de  $0.5 \text{ Bq kg}^{-1}$  (del orden de la dispersión estadística de los datos). De igual manera, no se observan cambios significativos en las razones isotópicas.

En las parcelas de control, la actividad específica de  $^{238}\text{U}$  a una profundidad superior a los 30 cm es relativamente uniforme e inferior en un 25% a los valores del horizonte superficial (0-30 cm), como sucede con los otros isótopos de uranio antes estudiados. En la parcela tratada con fosfoyeso (Y2 en la tabla), la situación para el  $^{235}\text{U}$  es esencialmente la misma, si bien la diferencia sube al 30%.

#### 4.1.4.2.3. Isótopos de Uranio en muestras de suelos de 2006

Las actividades específicas medias de  $^{234}\text{U}$  (Tabla 4.13) resultan de  $12.5 \pm 1 \text{ Bq kg}^{-1}$  y  $14.2 \pm 0.5 \text{ Bq kg}^{-1}$  para las parcelas de control y de tratamiento de fosfoyeso, respectivamente. Las correspondientes actividades específicas medias de  $^{235}\text{U}$  resultan de  $0.52 \pm 0.08 \text{ Bq kg}^{-1}$  y  $0.67 \pm 0.17 \text{ Bq kg}^{-1}$  para las parcelas de control y de tratamiento de fosfoyeso, respectivamente. Los valores para las parcelas de control se corresponden bien con los valores iniciales de referencia (medidas de enero de 2003). En las parcelas tratadas el incremento de

actividades específicas puede resolverse con significancia estadística y se corresponde bien con el incremento esperado tras los dos tratamientos consecutivos de fosfoyeso realizados.

Las actividades específicas medias de  $^{234}\text{U}$  resultan de  $12.5 \pm 1 \text{ Bq kg}^{-1}$  y  $14.2 \pm 0.5 \text{ Bq kg}^{-1}$  para las parcelas de control y de tratamiento de fosfoyeso, respectivamente. Las correspondientes actividades específicas medias de  $^{235}\text{U}$  resultan de  $0.52 \pm 0.08 \text{ Bq kg}^{-1}$  y  $0.67 \pm 0.17 \text{ Bq kg}^{-1}$  para las parcelas de control y de tratamiento de fosfoyeso, respectivamente. Los valores para las parcelas de control se corresponden bien con los valores iniciales de referencia (medidas de enero de 2003). En las parcelas tratadas el incremento de actividades específicas puede resolverse con significancia estadística y se corresponde bien con el incremento esperado tras los dos tratamientos consecutivos de fosfoyeso realizados.

En las parcelas de control y en las tratadas, la distribución de la actividad específica de estos dos isótopos de uranio en la columna de suelo mantiene una situación similar a la comentada para los muestreos anteriores.

Las actividades específicas medias de  $^{238}\text{U}$  resultan de  $12.1 \pm 0.9 \text{ Bq kg}^{-1}$  y  $13.8 \pm 0.9 \text{ Bq kg}^{-1}$  para las parcelas de control y de tratamiento de fosfoyeso, respectivamente, en consonancia con lo ya discutido para el caso del  $^{234}\text{U}$ . Por otra parte, no se pueden apreciar cambios significativos en los cocientes isotópicos en función del tratamiento.

Tabla 4.11

Análisis de isótopos de Uranio por espectrometría alfa en muestras de suelos de septiembre de 2004. Medidas realizadas por el Servicio de Radioisótopos de la Universidad de Sevilla.

ID sep-04	ACTIVIDAD			ACTIVIDAD		
	234-U (Bq/kg)	Error (Bq/kg)	AMD (Bq/kg)	235-U (Bq/kg)	Error (Bq/kg)	AMD (Bq/kg)
C1-30-04	13,6263	0,3160	0,0172	0,5808	0,0481	0,0172
C2-30-04	13,3747	0,4114	0,0172	0,4990	0,0687	0,0172
C2-60-04	10,1845	0,2711	0,0172	0,3612	0,0413	0,0172
C2-90-04	10,0407	0,2432	0,0172	0,3413	0,0341	0,0172
Y3-30-04	13,2003	0,3462	0,0172	0,4896	0,0536	0,0172
C3-30-04	14,0128	0,4132	0,0172	0,6329	0,0746	0,0172
Y1-30-04	14,5425	0,4982	0,0172	0,7211	0,0997	0,0172
Y2-30-04	15,4539	0,4364	0,0172	0,5447	0,0684	0,0172
Y2-60-04	10,9574	0,3771	0,0172	0,5200	0,0737	0,0172
Y2-90-04	9,8208	0,2349	0,0172	0,3686	0,0344	0,0172

Tabla 4.12

Análisis de isótopos de Uranio por espectrometría alfa en muestras de suelos de septiembre de 2004. Medidas realizadas por el Servicio de Radioisótopos de la Universidad de Sevilla.

ID sep-04	ACTIVIDAD			Cociente		Cociente	
	238-U (Bq/kg)	Error (Bq/kg)	AMD (Bq/kg)	238U/234U	Error	238U/234U	Error
C1-30-04	13,1398	0,3076	0,0172	0,96	0,03	23	2
C2-30-04	12,8685	0,4013	0,0172	0,96	0,04	26	4
C2-60-04	9,9330	0,2668	0,0172	0,98	0,04	28	3
C2-90-04	9,3864	0,2316	0,0172	0,93	0,03	28	3
Y3-30-04	12,4613	0,3337	0,0172	0,94	0,04	25	3
C3-30-04	13,7228	0,4070	0,0172	0,98	0,04	22	3
Y2-30-04	14,1927	0,4138	0,0172	0,98	0,04	20	3
Y2-60-04	9,6274	0,3494	0,0172	0,62	0,03	18	2
Y2-90-04	9,1586	0,2239	0,0172	0,84	0,04	18	3
Y1-30-04	13,2054	0,4688	0,0172	1,34	0,06	36	4

Tabla 4.13

Análisis de isótopos de Uranio por espectrometría alfa en muestras de suelos de enero de 2006. Medidas realizadas por el Servicio de Radioisótopos de la Universidad de Sevilla.

ID ene-06	ACTIVIDAD			ACTIVIDAD		
	234-U (Bq/kg)	Error (Bq/kg)	AMD (Bq/kg)	235-U (Bq/kg)	Error (Bq/kg)	AMD (Bq/kg)
C1-0-30	13,6355	0,3114	0,0172	0,6114	0,0479	0,0172
C3-0-30	11,7674	0,2930	0,0172	0,4954	0,0469	0,0172
Y1-0-30	14,6412	0,3142	0,0172	0,8596	0,0524	0,0172
Y3-0-30	14,3708	0,3780	0,0172	0,5356	0,0587	0,0172
C2-0-30	12,0299	0,3005	0,0172	0,4629	0,0458	0,0172
C2-30-60	9,2157	0,2527	0,0172	0,3357	0,0397	0,0172
C2-60-90	9,2546	0,2660	0,0172	0,3581	0,0441	0,0172
Y2-0-30	13,6053	0,3665	0,0172	0,6160	0,0636	0,0172
Y2-30-60	11,1611	0,2822	0,0172	0,4772	0,0460	0,0172
Y2-60-90	10,6447	0,2562	0,0172	0,4327	0,0392	0,0172

Tabla 4.14

Análisis de isótopos de Uranio por espectrometría alfa en muestras de suelos de enero de 2006. Medidas realizadas por el Servicio de Radioisótopos de la Universidad de Sevilla.

ID ene-06	ACTIVIDAD			Cociente		Cociente	
	238-U (Bq/kg)	Error (Bq/kg)	AMD (Bq/kg)	238U/234U	Error	238U/234U	Error
C1-0-30	13,1171	0,3023	0,0172	0,96	0,03	21	2
C3-0-30	11,5112	0,2893	0,0172	0,98	0,03	23	2
Y1-0-30	14,8516	0,3177	0,0172	1,01	0,03	17	1
Y3-0-30	13,2127	0,3570	0,0172	0,92	0,03	25	3
C2-0-30	11,5494	0,2911	0,0172	0,96	0,03	25	3
C2-30-60	8,5535	0,2402	0,0172	0,93	0,04	25	3
C2-60-90	9,0703	0,2629	0,0172	0,98	0,04	25	3
Y2-0-30	13,2434	0,3600	0,0172	0,97	0,04	21	2
Y2-30-60	10,8883	0,2779	0,0172	0,98	0,04	23	2
Y2-60-90	9,9224	0,2433	0,0172	0,93	0,03	23	2

#### 4.1.4.2.3.4. $^{210}\text{Po}$ en las muestras de suelos

La situación para los tres muestreos se resume en las siguientes tablas (24 a 26).

La actividad específica media para todas las parcelas (situación inicial) resulta de  $29 \pm 2 \text{ Bq kg}^{-1}$ .

La actividad específica media para las parcelas de control y las tratadas con fosfoyeso resulta de  $28.7 \pm 1.1 \text{ Bq kg}^{-1}$  y  $31 \pm 7 \text{ Bq kg}^{-1}$ , con una dispersión muy alta en éste último caso.

La actividad específica media para las parcelas de control y las tratadas con fosfoyeso resulta de  $24.7 \pm 1.8 \text{ Bq kg}^{-1}$  y  $31 \pm 6 \text{ Bq kg}^{-1}$ , con una dispersión muy alta en éste último caso.

Dentro de la dispersión estadística de los resultados, los valores de referencia se mantienen en las parcelas de control, mientras que en las tratadas con fosfoyeso, si bien los valores medios son algo mayores, también lo es la dispersión estadística, que no permite resolver diferencias significativas entre ambos tratamientos. El incremento esperado por cada aplicación de fosfoyeso sería de  $1.6 \text{ Bq kg}^{-1}$ . Las distribuciones en profundidad, salvo el resultado anómalo para C2-60-06 (en revisión), muestran el enriquecimiento de la capa superficial, afectada directamente por la enmienda de fosfoyeso.

#### 4.1.4.3. Discusión de los resultados de la serie del $^{238}\text{U}$

A la luz de los resultados anteriores, podemos analizar la situación de conjunto para la serie del  $^{238}\text{U}$ .

éste radioisótopo es la cabeza de la serie. Un indicador de los niveles no perturbados de este radionúclido en los suelos de la zona lo podemos obtener a partir de las medidas de concentraciones en los horizontes más profundos (Tabla 4.12), con valores ligeramente por debajo de  $10 \text{ Bq kg}^{-1}$ . Estos valores pudieran estar sobreestimados por incursión en las capas más profundas del suelo de parte del uranio aportado por el fosfoyeso. En superficie (0-30 cm) estos valores se encuentran ligeramente enriquecidos a consecuencia del  $^{238}\text{U}$  aportado con el fosfoyeso. Así, las concentraciones en superficie medidas en enero de 2003, de  $12.2 \pm 0.6 \text{ Bq kg}^{-1}$  han de entenderse como el resultado de las aplicaciones históricas de fosfoyeso realizadas hasta la fecha. Los cocientes isotópicos  $^{238}\text{U}/^{234}\text{U}$ , muy próximos a la unidad, denotan una situación de equilibrio secular. En todo caso, las concentraciones de isótopos de uranio de la serie del  $^{238}\text{U}$  son relativamente bajas si las comparamos con valores de referencia (véase la Fig. 4.9).

En el proceso de fabricación del ácido fosfórico los radionúclidos se separan según su comportamiento químico, y el equilibrio secular se rompe. En el fosfoyeso las actividades medias de  $^{210}\text{Po}$  son unas 3 veces superiores a las actividades medias de  $^{238}\text{U}$ , y las de  $^{226}\text{Ra}$  unas 4 veces superiores.

A partir de la caracterización de la enmienda, en cuanto a contenido de radionúclidos, el enriquecimiento inicial en estos radioisótopos en el horizonte 0-30 cm, y de las diferencias entre las concentraciones medias en superficie y en capas más profun-

Tabla 4.15  
Análisis de  $^{210}\text{Po}$  por espectrometría alfa en muestras de suelos de enero de 2003. Medidas realizadas por el Servicio de Radioisótopos de la Universidad de Sevilla.

ID Enero 2003	ACTIVIDAD ESPECÍFICA AMD		
	(Bq/kg)	Error(Bq/kg)	(Bq/kg)
C1-30-03	27,4327	0,7040	0,0138
C2-30-03	27,2571	0,7228	0,0138
C3-30-03	27,6162	0,7306	0,0138
Y1-30-03	27,7827	0,6920	0,0138
Y2-30-03	30,4819	0,9211	0,0138
Y3-30-03	32,7586	1,0069	0,0138

Tabla 4.16

Análisis de  $^{210}\text{Po}$  por espectrometría alfa en muestras de suelos de septiembre de 2004. Medidas realizadas por el Servicio de Radioisótopos de la Universidad de Sevilla.

ID Sept 2004	ACTIVIDAD ESPECÍFICA AMD		
	(Bq/kg)	Error(Bq/kg)	(Bq/kg)
C1-30-04	29,6957	0,9996	0,0138
C2-30-04	27,4493	0,9656	0,0138
C2-60-04	17,6427	0,4570	0,0138
C2-90-04	16,2066	0,5165	0,0138
Y3-30-04	34,8882	0,9614	0,0138
C3-30-04	28,8893	0,8921	0,0138
Y1-30-04	24,7878	0,5947	0,0138
Y2-30-04	37,3450	1,1312	0,0138
Y2-60-04	18,3626	0,6565	0,0138
Y2-90-04	17,2090	0,4674	0,0138

Tabla 4.17

Análisis de  $^{210}\text{Po}$  por espectrometría alfa en muestras de suelos de enero de 2006. Medidas realizadas por el Servicio de Radioisótopos de la Universidad de Sevilla.

ID Ene 2006	ACTIVIDAD ESPECÍFICA AMD		
	(Bq/kg)	Error(Bq/kg)	(Bq/kg)
C1-0-30	22,9306	0,5898	0,0138
C3-0-30	26,4731	0,6809	0,0138
Y1-0-30	36,0955	0,8716	0,0138
Y3-0-30	24,0568	0,6380	0,0138
C2-0-30	24,8404	0,6763	0,0138
C2-30-60	17,6671	0,5430	0,0138
C2-60-90	32,7625	0,8069	0,0138
Y2-0-30	32,8553	0,8610	0,0138
Y2-30-60	22,8341	1,4097	0,0138
Y2-60-90	16,7730	0,4355	0,0138

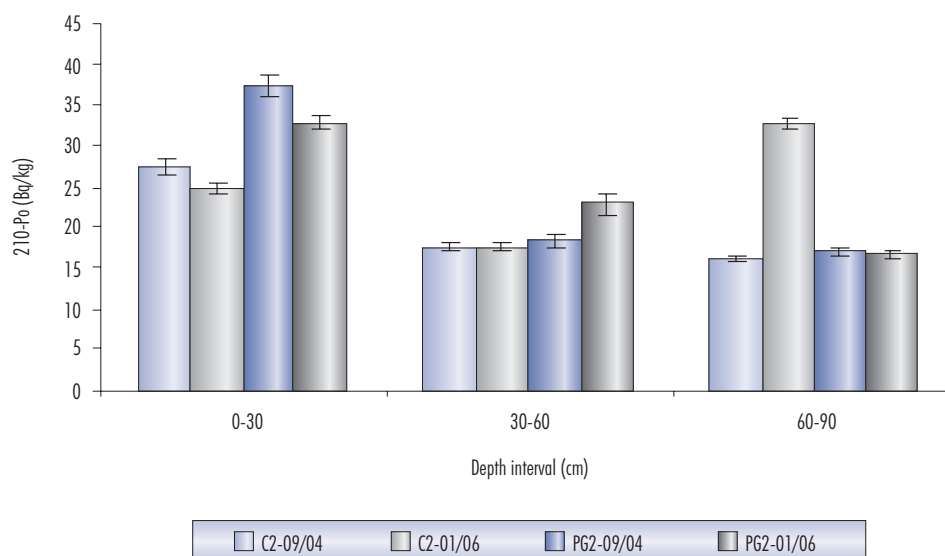


Figura 4.10. Distribución de  $^{210}\text{Po}$  en función de la profundidad en muestras de suelos.

das (en la situación de referencia de 2003), es posible hacerse una idea aproximada de la dinámica de estos radionúclidos, como se indica en la [Tabla 4.18](#). Así, la distribución del  $^{238}\text{U}$  resulta coherente con una actividad específica in situ de unos  $7 \text{ Bq kg}^{-1}$  (aproximadamente el 70% del valor medido). El enriquecimiento en el horizonte subsuperficial (30-90 cm) se correspondería con procesos de migración vertical de parte del  $^{238}\text{U}$  aplicado con el fosfoyeso.

Sumando el contenido exógeno del horizonte subsuperficial al encontrado en el horizonte 0-30 cm y a partir del incremento teórico en la concentración esperado con cada aplicación de fosfoyeso, se pueden estimar unas 13 aplicaciones históricas de fosfoyeso a razón de  $20 \text{ Mg ha}^{-1}$ , lo que resulta un número plausible (aplicaciones bianuales desde finales de los años setenta). Sólo un 50% de la cantidad de  $^{238}\text{U}$  aportada con la enmienda permanece aún en el horizonte 0-30, habiendo migrado el resto hacia capas más profundas. Nótese que estos cálculos son solo estimativos, que se asumen despreciables las pérdidas por drenaje y las extracciones del cultivo, así como otros aportes distintos (aunque el  $^{238}\text{U}$  está presente en el fertilizante fosfa-

tado en concentraciones superiores a las del fosfoyeso, la cantidad aplicada es muy pequeña en relación a la enmienda). Por último, se ha de tener presente que las concentraciones de radionúclidos en el fosfoyeso presentan una dispersión importante.

Un análisis similar para el  $^{210}\text{Po}$  muestra que si sólo el 50% de la actividad medida en el horizonte subsuperficial se corresponde con la actividad no perturbada (compatible con el equilibrio secular), la cantidad total aportada es congruente con la estima de enmiendas realizada a partir de los datos de uranio, y la situación resulta igualmente compatible con los incrementos de concentraciones observados en las parcelas tratadas con fosfoyesos durante el período de ensayos. La fracción de  $^{210}\text{Po}$  transferida a lo largo del tiempo desde el horizonte superficial (0-30 cm) al sub-superficial resulta comparable a la estimada para el uranio.

Finalmente, Un análisis similar para el  $^{226}\text{Ra}$  muestra que si sólo alrededor del 40% de la actividad medida en el horizonte sub-superficial se corresponde con la actividad no perturbada se obtienen valores compatibles con el equilibrio secular y concordantes con las aplicaciones históricas de enmienda,

así como con los incrementos de concentraciones observados en las parcelas tratadas con fosfoyesos durante el período de ensayos. Nótese que cuanto mayor es la cantidad de radionúclido aportada con la enmienda, las concentraciones en el horizonte sub-superficial se ven incrementadas en mayor cuantía con respecto a los valores no perturbados (que debieran estar no muy distantes de la situación de equilibrio secular). Por último se ha de notar que, dentro del marco de este análisis, movilidad del  $^{226}\text{Ra}$  hacia el horizonte sub-superficial sería ligeramente mayor que la del  $^{238}\text{U}$  y  $^{210}\text{Po}$ .

#### 4.1.5. Análisis multielemental de las muestras de suelos por ICP-MS

##### 4.1.5.1. Método

El Servicio de Investigación Agraria de la Universidad de Sevilla ha realizado el análisis multielemental de las muestras de suelos, siguiendo el mismo

procedimiento aplicado a las muestras de fosfoyeso, y que se presentó en el capítulo anterior.

##### 4.1.5.2. Resultados

En la **Tabla 4.19** se presentan los análisis de 22 elementos en un conjunto de 14 muestras de suelo correspondientes a muestreos en el horizonte superficial en parcelas de control y de tratamiento de fosfoyeso justo antes y después de la aplicación de la enmienda a finales de septiembre de 2004

En las tablas **4.20.a** a **4.20.c** se muestran los resultados de los análisis correspondientes a las muestras de suelos tomadas en enero de 2006.

La **figura 4.11** muestra los resultados comparativos entre los muestreos de septiembre de 2004 y enero de 2006 para un grupo de cuatro analitos de interés. Se observa el buen acuerdo entre las parejas de valores correspondientes a la misma subparcela pero a dos muestreos separados en el tiempo. Habida cuenta de la dispersión natural de los datos, las concentraciones, como cabía esperar, no han cambiado en el tiempo.

**Tabla 4.18**

**Aproximación a la dinámica en suelos de los radionúclidos de la serie del  $^{238}\text{U}$ . Arriba: concentraciones medias en fosfoyeso, incremento de concentración teórico en el horizonte 0-30 cm tras una aplicación estándar de enmienda, concentraciones medidas en superficie y en el horizonte sub-superficial (30-60 cm), diferencia y número de aplicaciones N1 sin considerar dinámica; fracción de actividad medida en horizonte subsuperficial que correspondería a valores iniciales no perturbados, diferencia corregida, Dif2, y nueva estima del número de enmiendas, N2. Fracción del aporte histórico total que permanece en el horizonte 0-30 cm. En la tabla inferior, actividades medidas en 2006 en parcelas tratadas con fosfoyeso y comparación de los incrementos medidos con los teóricos esperados (SIGMASIGMASIGMA corresponde a la desviación estadística de las medidas).**

Radion.	Enmienda Bq/kg	Factor dilución	Incr. Bq/kg (0-30 cm)	medido sup 2003 (Bq/kg)	med. Subsup. (Bq/g)	Dif (Bq/kg)	N1	F in situ (30-90 cm) (Bq/kg)	Dif 2	N2	Factor	
238-U	180	0,005	0,9	12,2	9,5	2,7	3	0,7	6,7	11,25	13	0,49
210-Po	570	0,005	2,85	29	17,3	11,7	4	0,5	8,7	37,65	13	0,54
226-Ra	690	0,005	3,45	31	25,5	5,5	2	0,4	10,2	51,4	15	0,40

medido sup

Radion.	Enmienda Bq/kg	Factor dilución	Incr. Bq/kg (0-30 cm)	2003 (Bq/kg)	Con. 0-30 cm Y 2006 (Bq/kg)	Dif 3 (Bq/kg)	Dif teo (Bq/kg)	$1\sigma$
238-U	180	0,005	0,9	12,2	14,2	2	2,0	0,5
210-Po	570	0,005	2,85	29	31	2	6,4	6
226-Ra	690	0,005	3,45	31	39,1	8,1	7,8	3,6

Tabla 4.19

Análisis multielemental por ICP-MS de un conjunto de 14 muestras de suelo tomadas en septiembre de 2004 (denotadas como -S) y, tras la aplicación de la enmienda de fosfeyeso en las subparcelas PY-, en octubre de 2004 (denotadas como -O). La notación -1/-2 hace referencia a réplicas analíticas.

	PCC-02	PYB-01	PYB-02	PYA0	PYA-S	PCAS-1	PCAS-2
Be	1406±68	1321±52	1305±40	1331±40	1895±80	2233±95	2004±81
Ti	35354±147	69446±262	41978±347	49113±206	17989±172	24426±307	28515±463
V	24396±131	26911±104	24832±383	24404±271	30460±343	34543±379	32423±461
Cr	22084±236	21908±88	21308±241	20618±346	25694±364	29161±528	26837±217
Fe	2219080±32994	2036760±36911	2095880±38644	1983118±46533	2349193±6890	2700494±73260	2385308±34591
Co	5117±22	4597±57	4973±110	4454±69	5305±9	6387±199	5339±44
Ni	32103±251	30754±538	31099±748	25307±742	33750±213	46633±1844	35966±864
Cu	22258±157	21455±286	22025±542	19605±752	24897±95	32575±1523	27018±450
Zn	61395±1111	63342±1709	55106±1826	51867±1952	75163±1505	107422±4994	82958±1841
As	10110±107	10168±286	10180±665	8956±346	11737±378	15527±626	12416±369
Se	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Sr	213809±6892	287889±7585	310333±13089	254120±12638	301794±6704	386562±22940	322632±6830
Mo	202±46	402±31	313±55	295±27	151±24	795±46	15349±444
Ag	97±3	151±10	170±21	123±2	111±16	129±12	116±9
Cd	189±25	393±27	436±14	308±43	242±6	241±10	240±31
Sb	ND	6271±217	ND	ND	ND	160±14	ND
Cs	3906±88	3887±88	3451±60	3556±83	5524±155	6789±254	6097±146
Ba	105975±3120	126163±4303	116369±2883	104014±4258	162838±6001	213999±9487	184680±4840
Tl	240±14	261±9	236±9	226±5	362±20	462±20	403±3
Pb	23184±505	25421±821	26045±1011	22746±788	31545±895	47696±2414	36879±673
Th	5598±249	5101±294	5242±274	4806±277	7067±267	9175±668	7674±213
U	1364±36	2826±126	3010±135	2201±107	1681±62	1849±114	1590±52



Tabla 4.19  
(Continuación)

	PYB-S-1	PYBS2	PYC-0	PYC-S	PCAO	PCC-S 1	PCB-S
Be	1657 ± 65	2093 ± 51	1434 ± 58	1651 ± 12	1542 ± 21	1976 ± 113	1997 ± 47
Ti	19398 ± 681	48019 ± 980	25519 ± 739	34023 ± 391	39367 ± 33	20844 ± 764	23155 ± 261
V	29225 ± 182	33483 ± 550	21885 ± 216	24656 ± 426	25343 ± 266	31231 ± 1020	32712 ± 335
Cr	24283 ± 459	27119 ± 496	21176 ± 284	22904 ± 592	22576 ± 161	26706 ± 1076	26791 ± 497
Fe	2173567 ± 41635	2431689 ± 63225	2143184 ± 40234	2346615 ± 80788	2323735 ± 28564	2456824 ± 123163	2410098 ± 60293
Co	4750 ± 86	5418 ± 165	4599 ± 51	5261 ± 189	5370 ± 50	5332 ± 281	5438 ± 99
Ni	30819 ± 1008	37842 ± 1862	30504 ± 674	32533 ± 1831	34145 ± 333	36771 ± 2729	36410 ± 1015
Cu	21945 ± 687	26422 ± 1247	21587 ± 672	24236 ± 1335	25290 ± 470	24773 ± 1471	24485 ± 934
Zn	75142 ± 2718	90598 ± 4560	62543 ± 1605	69686 ± 4358	67207 ± 1439	84634 ± 6756	74273 ± 3270
As	10640 ± 204	12919 ± 809	8799 ± 120	10776 ± 656	11843 ± 131	11808 ± 784	12083 ± 385
Se	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Sr	255229 ± 7717	322446 ± 15322	268266 ± 5915	213604 ± 13375	262925 ± 6596	278923 ± 21156	321444 ± 12735
Mo	226 ± 41	670 ± 57	291 ± 26	328 ± 47	298 ± 24	302 ± 32	173 ± 34
Ag	106 ± 14	130 ± 12	200 ± 5	100 ± 3	104 ± 5	99 ± 16	88 ± 11
Cd	170 ± 10	207 ± 23	471 ± 63	188 ± 30	193 ± 44	186 ± 31	195 ± 18
Sb	ND	60 ± 10	ND	ND	ND	ND	ND
Cs	5181 ± 123	6310 ± 166	3524 ± 72	4439 ± 157	4052 ± 103	6077 ± 381	6177 ± 241
Ba	147231 ± 4703	186789 ± 8043	108361 ± 2385	116832 ± 5938	120543 ± 2358	158785 ± 11881	171971 ± 8062
Tl	331 ± 8	413 ± 14	235 ± 9	272 ± 7	267 ± 4	388 ± 23	399 ± 18
Pb	27221 ± 481	33266 ± 969	22239 ± 462	29037 ± 1410	32940 ± 553	27420 ± 1786	30328 ± 1117
Th	6278 ± 196	7986 ± 403	5441 ± 216	6118 ± 387	6236 ± 187	7404 ± 599	7590 ± 457
U	1189 ± 30	1436 ± 76	2931 ± 92	1231 ± 63	1541 ± 34	1308 ± 91	1295 ± 63

Notas:

1. ND: No Detectado.

2. Las incertidumbres corresponden a errores de recuento tras tres barridos.

3. Los resultados correspondientes al molibdeno se han incluido a efectos indicativos de orden de magnitud, pese a que las réplicas diferían en más de un 50% y por tanto los resultados no cumplen los patrones de calidad requeridos.

4. Todas las réplicas a lo largo de la secuencia de medidas (exceptuando el Mo) han mostrado diferencias coherentes con las incertidumbres de recuento

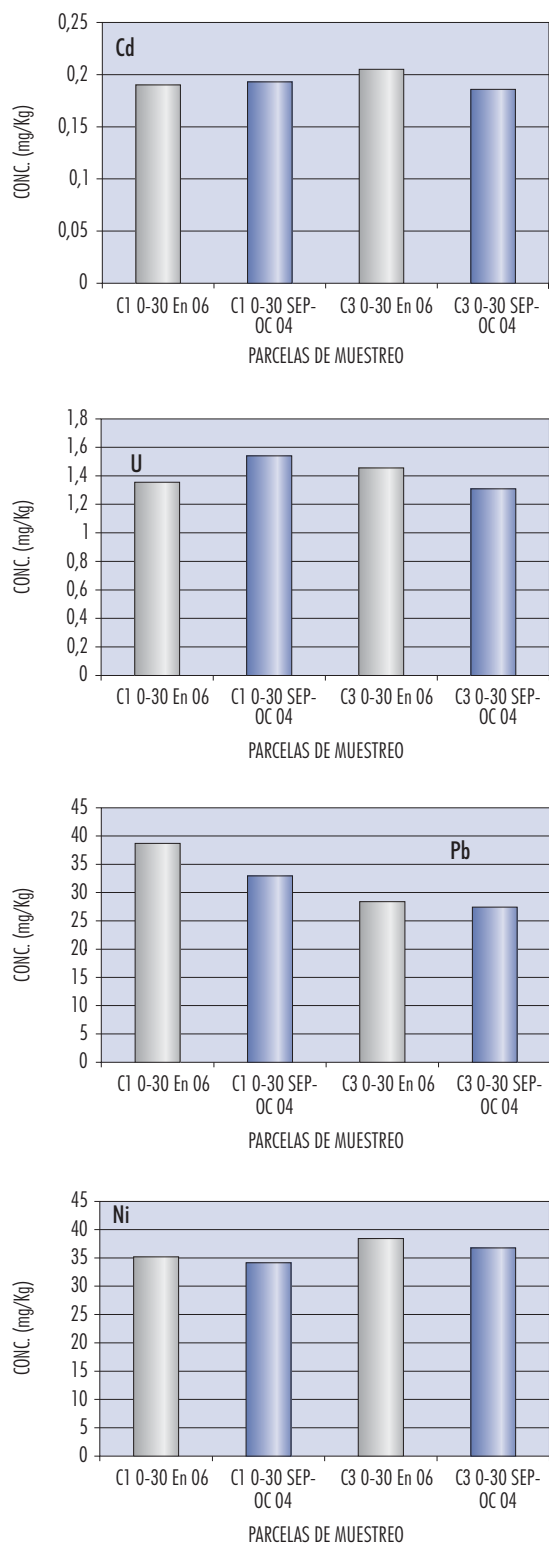


Figura 4.11. Análisis de Cd, U, Pb y Ni en parcelas de control C1 y C3 correspondientes a los muestreos de septiembre de 2004 (barras de puntos) y enero de 2006 (barras con rayas), para el horizonte superficial (0-30 cm)

Tabla 4.20.a

Análisis multielemental por ICP-MS de un conjunto de muestras de suelo tomadas en enero de 2006. Se distinguen las muestras de control (denotadas por C) y las de fosfoyeso (denotadas por Y). Se indica el intervalo de profundidad correspondiente a cada muestra (en cm). RSD < 10% en todos los casos.

MUESTRA	Be	B	Al	Ti	V	Cr	Mn	Fe
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
C1 0-30 En 06	1,60	42	36200	87	58	57	769	33895
C2 0-30 En 06	1,55	36	34540	32	48	55	725	34990
C2 30-60 En 06	1,82	55	39295	110	66	60	711	35175
C2 60-90 En 06	1,66	49	38350	109	67	58	704	35475
C3 0-30 En 06	1,99	64	47855	134	89	70	822	36890
Y1 0-30 En 06	1,56	36	34540	55	54	56	745	33895
Y2 0-30 En 06	1,19	24	30825	122	54	45	721	27415
Y2 30-60 En 06	1,22	27	31005	130	57	45	686	27246
Y2 60-90 En 06	1,27	30	32814	139	53	46	491	27819
Y3 0-30 En 06	1,93	40	40570	35	N.M.	204	931	41775
Media C (0-30)	1,71	47	39532	84	65	61	772	35258
desv est	0,24	15	7256	51	21	8	49	1515
Media Y (0-30)	1,56	33	35312	71	54	101	799	34362
desv est	0,37	9	4918	46		89	115	7191

Las concentraciones de Cd disminuyen fuertemente con la profundidad, siendo necesario identificar las causas de tal comportamiento. Para el U también se aprecia una disminución, aunque más suave, y congruente con los análisis de isótopos de U presentados con anterioridad (El-Mrabet et al., 2003). También lo es el acuerdo en magnitud (nótese que 1 ppm U equivale a 12.4 Bq kg<sup>-1</sup> de <sup>238</sup>U).

Las concentraciones de As crecen con la profundidad, y no se aprecian diferencias significativas por el tratamiento a nivel de horizonte superficial. Tampoco se observan diferencias en el Pb, y aquí, como en el caso del Cd, la concentración decrece con la profundidad.

Si bien no pueden establecerse diferencias significativas por el tratamiento, es de notar que las concen-

traciones más elevadas de Fe, Co, Ni, Cu y Zn se dan en la parcela Y2. Los niveles de Cr y Ni anormalmente altos en la muestra Y3 de 2006 distorsionan las medias correspondientes. En cuanto a la distribución en profundidad, los analitos (al margen del Cd y U ya comentados) muestran una distribución uniforme, excepto el Sr y el Ni que muestran una tendencia decreciente con la profundidad, el primero, y creciente el último.

En la [Tabla 4.21](#) se muestran los niveles de referencia utilizados para declarar un suelo contaminado en Andalucía. Teniendo en cuenta que los suelos de la parcela experimental tienen pH > 8, los niveles medidos de Pb, Zn, Cu, Cd, Tl y Co son un orden de magnitud inferiores a los niveles máximos dados en la [Tabla 4.21](#). Los niveles de As, Cr y Ni son unas 5

Tabla 4.20.b  
Como la tabla 4.20.a (continuación).

MUESTRA	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sr	Mo
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
C1 0-30 En 06	14	35	27	78	10,4	<MDL	277	0,43
C2 0-30 En 06	14	36	26	79	9,4	<MDL	296	0,05
C2 30-60 En 06	14	36	24	78	10,5	0,250	256	2,15
C2 60-90 En 06	15	37	25	80	12,3	0,57	239	1,45
C3 0-30 En 06	14	38	26	83	11,0	<MDL	294	3,18
Y1 0-30 En 06	14	35	27	76	10,3	<MDL	284	0,22
Y2 0-30 En 06	10	27	18	58	8,0	<MDL	159	4,50
Y2 30-60 En 06	10	26	17	55	8,0	<MDL	146	3,48
Y2 60-90 En 06	10	25	17	55	6,3	<MDL	115	2,28
Y3 0-30 En 06	23	467	42	95	11,3	0,19	267	1,73
Media C (0-30)	14	36	26	80	10,2		289	1,22
desv est	0	2	1	3	0,8		11	1,71
Media Y (0-30)	16	176	29	77	9,9		237	2,15
desv est	6	251	12	19	1,7		68	2,17

veces menores, y los de V inferiores en un factor 2. Sin entrar en consideraciones sobre el Hg y el Sn, no medidos en este trabajo, la situación de los suelos de la parcela experimental en cuanto a niveles de metales pesados es de completa normalidad.

Si bien los niveles fijados para el Cd en la [Tabla 4.21](#) son altos, debe tenerse en cuenta estudios más recientes, que establecen un límite de concentración en suelo para la cual no resulta previsible ningún efecto de riesgo en cuanto a que se alcancen concentraciones de Cd en alimentos de origen vegetal cultivados en ese suelo que superen los niveles máximos permitidos por la directriz europea. Dicho nivel, conocido como PNEC (predicted non-effect concentration) se fija para el Cd en 1 ppm. Las concentraciones medias en los suelos son de 0.2 ppm, que siguen estando muy por debajo de este límite.

## 4.2. Determinación de la emanación de $^{222}\text{Rn}$ en los suelos de la finca experimental

### 4.2.1. Diseño experimental

La aplicación de fosfoyeso como enmienda agrícola puede incidir en un incremento significativo de la emanación de  $^{222}\text{Rn}$ . Alcordo et al. (1999) describen los efectos de la aplicación de fosfoyeso en dos suelos de Florida con pastizales (*Pensacola bahia-grass pasture*) con tratamientos de 10 y 20 Mg ha<sup>-1</sup> de fosfoyeso, encontrando un incremento de la emanación de Rn hasta de un factor 2.

La finca experimental, así como las propiedades físicas y químicas de los suelos han sido descritas en

Tabla 4.20.c  
Como la tabla 4.20.a (continuación).

MUESTRA	Ag	Cd	Sb	Cs	Ba	Tl	Pb	Th	U
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
C1 0-30 En 06	0,080	0,19	0,07	5,0	142	0,30	38,7	6,9	1,4
C2 0-30 En 06	0,09	0,21	0,03	4,8	129	0,27	28,4	6,6	1,2
C2 30-60 En 06	0,075	0,13	0,31	5,5	121	0,34	21,0	7,3	1,1
C2 60-90 En 06	0,045	0,09	0,19	5,2	122	0,30	17,0	6,8	1,0
C3 0-30 En 06	0,135	0,21	0,51	6,8	193	0,46	28,4	9,3	1,5
Y1 0-30 En 06	0,105	0,20	0,05	5,0	142	0,28	33,1	6,6	1,5
Y2 0-30 En 06	N.M.	0,14	N.M.	2,9	119	0,85	16,1	3,1	0,7
Y2 30-60 En 06	N.M.	0,09	N.M.	2,9	111	0,85	14,1	3,0	0,5
Y2 60-90 En 06	N.M.	0,07	N.M.	3,1	114	0,84	9,3	3,1	0,5
Y3 0-30 En 06	0,1	0,22	0,39	5,8	143	0,34	37,2	8,8	1,6
Media C (0-30)	0,102	0,20	0,20	5,5	155	0,34	31,8	7,6	1,3
desv est	0,029	0,01	0,27	1,1	34	0,11	6,0	1,5	0,1
Media Y (0-30)	0,103	0,19	0,22	4,5	135	0,49	28,8	6,2	1,3
desv est	0,00	0,04	0,24	1,5	13	0,31	11,2	2,9	0,5

secciones anteriores. Nos limitamos aquí a presentar el diseño experimental aplicado para el estudio de la emanación de  $^{222}\text{Rn}$ .

- Tres parcelas de control (20x250 m<sup>2</sup>)
- Tres parcelas con tratamiento fosfoyeso (abril de 2003) y repetido en septiembre de 2004 (20x250 m<sup>2</sup>)
- Un punto de muestreo en el centro de cada parcela. Tres trampas de Rn por punto de muestreo, más algunos puntos para controles de calidad.
- Muestras en las siguientes fechas:
  - ⇒ 8-IX-2004. Antes de tratamiento. Terrero roturado.
  - ⇒ 6-X-2004. Después de aplicación de fosfoyeso y subsolado en toda la finca.

⇒ 15-II-2005. Después de 4 meses, lluvias y pase de grada

⇒ 7-II-2006. Con nuevo cultivo de remolacha a nivel de plántula.

El método de medida de la emanación de  $^{222}\text{Rn}$  en los suelos agrícolas es el mismo que hemos aplicado para las balsas de fosfoyeso, basado en el Método 115 de la EPA. Se utilizan trampas de carbón activado (cilindros de 10 cm de diámetro que contienen unos 160 gramos de carbón activado) y el  $^{222}\text{Rn}$  se mide por espectrometría gamma a partir del pico de 609-keV del  $^{214}\text{Bi}$ , descendiente del Rn. En este trabajo se han utilizado los detectores de Germanio tipo ReGe y Xtra y un detector de  $\text{NaI}(\text{Tl})$  del laboratorio de espectrometría gamma de la Facultad de Física de la Universidad de Sevilla.

**Tabla 4.21**  
Niveles para declarar un suelo contaminado en Andalucía (Aguilar et al, 1999)

	Suelos agrícolas <sup>(1)</sup>	Áreas naturales	Áreas industriales
Pb	350 - 500	1000	2000
Zn	600 - 1000	1000	3000
As	50	100	300
Cu	300 - 500	500	1000
Cd	7 - 10	15	30
Hg	10	15	30
Tl	5	10	30
Cr	450	500	1000
Co	100 - 300	300	400
Ni	200 - 300	500	750
Sn	150	300	500
V	150 <sup>(2)</sup>	-	-

<sup>1</sup>Valores para suelos con pH < 7 y pH > 7 respectivamente.

<sup>2</sup>Kabata-Pendias (1992)

## 4.2.2. Resultados

Los resultados se muestran en las tablas 4.21 y 4.22, con resumen de valores medios y desviaciones estadísticas en la tabla 4.23.

Nótese que el fosfoyeso aplicado no es pretratado para asegurar una granulometría controlada. En la práctica los gránulos de fosfoyeso tienen tamaños desde el sub-milímetro hasta la decena de cm. Las sucesivas labores del terreno y la meteorización tienden a homogeneizar su distribución, pero en la escala de observación el papel de las inhomogeneidades es patente.

En las parcelas con tratamiento de fosfoyeso (realizado en abril de 2003 y septiembre de 2004) los valores medios son mayores, pero también la dispersión, solapándose con el intervalo de los valores de control. En cuanto a la evolución temporal, la tasa de exhalación más alta se encuentra en septiembre de 2004, después de la campaña de remolacha, con el suelo roturado para recibir el fosfoyeso, pero aún sin subsolar. A la aplicación de fosfo-

yeso, a finales de septiembre de 2004 sigue la operación de subsolado, rompiendo la estructura del suelo en una profundidad de 30-50 cm. Con esta operación, a la que debe seguir un rápido venteo de las grietas, la tasa de exhalación de Rn disminuye casi al 50% tanto en las parcelas de control como en las tratadas con fosfoyeso. En febrero de 2005 la tasa de exhalación se mantiene en las parcelas de fosfoyeso (aunque con una dispersión muy grande), pero cae otro 50% en las de control, para volver a recuperar en éstas el nivel de los 20 Bq h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> en febrero de 2006.

En el segundo muestreo (octubre de 2004) se dispuso una trampa de radón sobre una grieta de gran tamaño, registrándose en ella la tasa de emanación más alta (58 Bq h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>) – véase Tabla 4.21. En el mismo muestreo, y junto a la trampa anterior se dispuso otra sobre un bloque de fosfoyeso de varios centímetros de diámetro, registrándose una tasa de exhalación muy baja (18 Bq h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>). Este control parece confirmar que la contribución más importante a la tasa de exhalación de Rn se debe al conjunto de la columna de suelo.

Tabla 4.21

Exhalación de Rn ( $\text{Bq h}^{-1} \text{m}^{-2}$ ) en las parcelas de control y las parcelas con tratamientos de fosfoyeso en las tres campañas de muestreo de 2004 y 2005.

Punto	Septiembre Exhalación	Error analítico	Octubre Exhalación	Error analítico	Febrero Exhalación	Error analítico
PCA-1	26,9	1,8	19,6	1,4	8,3	1,8
PCA-2	43,8	2,4	21,6	1,5	12,9	3,5
PCA-3	35,6	2,2	22,9	1,6	9,1	1,3
PCB-1	25,4	1,7	16,1	1,2	10,0	1,1
PCB-2	39,7	2,3	21,0	1,4	7,5	1,5
PCB-3	34,8	2,2	19,5	1,4	23,8	1,7
PCC-1	52,9	3,1	38,7	2,2	26,8	2,1
PCC-2	27,4	2,1	30,9	2,0	5,4	2,6
PCC-3	38,7	2,9	20,6	1,4	10,1	2,3
PYA-1	42,8	2,4	22,7	1,7	24,5	2,2
PYA-2	36,1	2,3	28,8	2,0	11,4	1,3
PYA-3	76,9	4,1	31,6	2,3	8,9	3,2
PYB-1	65,7	3,4	25,3	1,6	102,8	5,5
PYB-2	38,1	2,9	29,2	2,0	14,5	2,0
PYB-3	38,8	2,6	21,6	1,8	7,8	3,9
PYC-1	93,9	5,3	36,6	2,1	22,2	1,6
PYC-2	45,9	3,0	43,0	2,7	30,0	3,5
PYC-3	58,7	3,9	28,8	1,8	31,7	2,3

A diferencia del trabajo de Alcordo et al. (1999), en el que el fosfoyeso se aplica en una paca superficial, la práctica agrícola usual en las Marismas de Lebrija, consistente en la roturación previa y subsolado tras la aplicación de fosfoyeso, minimiza cualquier efecto inmediato en la tasa de emanación de  $^{222}\text{Rn}$ . De hecho, tras la aplicación de fosfoyeso, con el subsolado, la tasa de emanación disminuye en toda la finca (parcelas de control y parcelas tratadas). La incorporación del fosfoyeso al suelo contribuye a incrementar la concentración media de  $^{226}\text{Ra}$  y, por ende, debiera contribuir al incremento de la tasa de emanación. Si nos centramos en la si-

tuación previa a la última aplicación de fosfoyeso, el factor  $^{222}\text{Rn}/^{226}\text{Ra}$  en las parcelas con tratamiento del 2003 es de 1.38 frente a 1.20 en las parcelas de control, lo que representa un incremento del 15% (frente al incremento superior al 200% observado en el trabajo de Alcordo et al., 1999).

Desde el punto de vista de la significancia radiológica, las tasas de emanación son dos órdenes de magnitud inferiores a los límites fijados por la EPA para las balsas de fosfoyeso, y completamente normales en suelos agrícolas. Así, las mayores tasas encontradas ( $55 \pm 19 \text{ Bq h}^{-1} \text{m}^{-2}$ , en septiembre, an-

Tabla 4.22

Exhalación de Rn ( $\text{Bq h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ) en las parcelas de control y las parcelas con tratamientos de fosfoyeso en las tres campañas de muestreo, valores medios y desviación estadística. Muestreo de febrero de 2006

Punto de muestreo	Exhalación ( $\text{Bq/h m}^2$ )	Error ( $\text{Bq/h m}^2$ )	Promedio punto	Desviación estadística
PCA-1	14,4	1,4		
PCA-2	11,2	2,4	15,7	5,2
PCA-3	21,4	1,5		
PYA-1	26,4	1,6		
PYA-2	23,1	2,8	24,4	1,8
PYA-3	23,6	1,7		
PYB-1	21,1	2,0		
PYB-2	42,9	3,2	28,0	12,9
PYB-3	19,9	2,2		
PCB-1	10,9	2,5		
PCB-2	17,2	3,4	18,4	8,2
PCB-3	27,2	1,8		
PCC-1	25,7	1,7		
PCC-2	31,7	2,3	27,7	3,5
PCC-3	25,6	2,0		
PYC-1	17,2	1,1		
PYC-2	16,7	1,5	18,9	3,4
PYC-3	22,8	1,5		

Tabla 4.23

Exhalación de Rn ( $\text{Bq h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ) en las parcelas de control y las parcelas con tratamientos de fosfoyeso en las tres campañas de muestreo, valores medios y varianza.

	control		fosfoyeso	
	media	desv. Est.	media	desv. Est.
Septiembre de 2004	39	13	55	19
Octubre de 2004	23	7	30	7
Febrero de 2005	13	7	28	29
Febrero de 2006	21	8	26	8



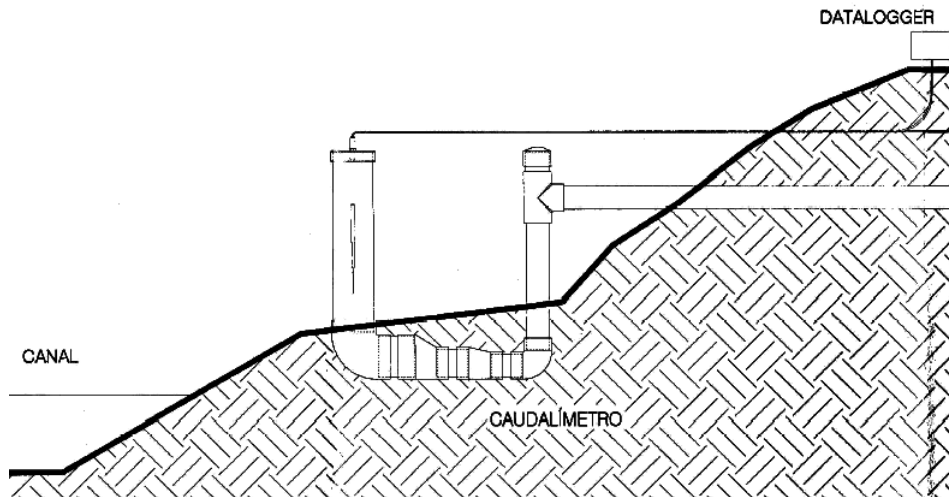


Figura 4.12. Esquema de caudalímetro emplazado en la finca experimental.

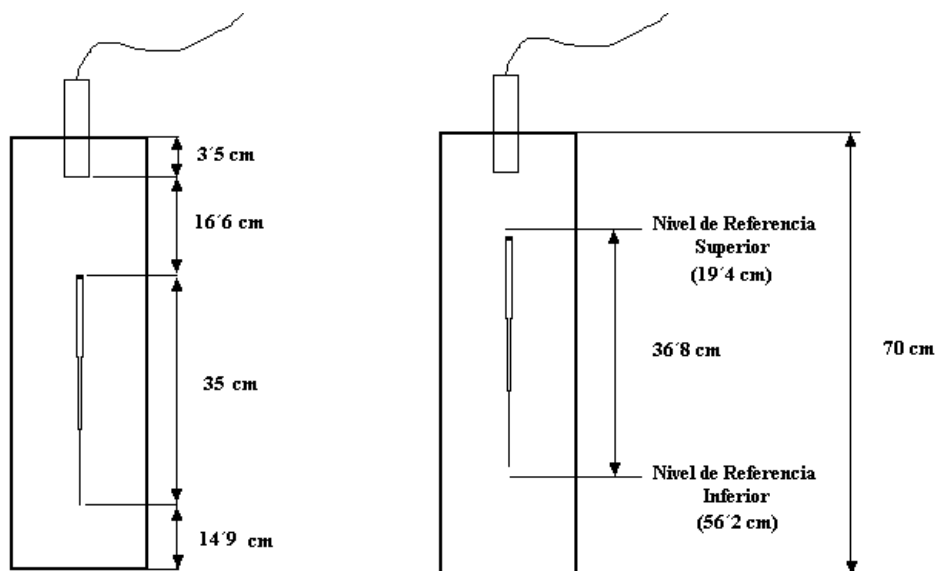


Figura 4.13. Esquema del caudalímetro, con detalle de las medidas de la tubería ranurada..

tes de la aplicación) no superan los valores típicos de referencia para suelos (entre 40 y 200 Bq h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>; Dueñas et al., 1997).

### 4.3. Seguimiento de caudales y toma de muestras de aguas de drenaje

#### 4.3.1. Diseño de un registrador de caudal de drenaje

Existen en el mercado una gran diversidad de medidores de caudal diseñados para trabajar en condiciones de conducto cerrado. No obstante, estas condiciones no se dan en los conductos de drenaje, donde el volumen de agua no ocupa todo el volumen de la tubería (y, por tanto existe una lámina de agua a presión atmosférica). Para estas condiciones de trabajo, de conductos abiertos, no existen modelos comerciales de medidores de caudal que resulten económicos y de diseño simple (Johnson et al., 1966; Khan and Ong, 1997; Kanwar et al., 1988; Novak et al. 2003; Appelboom 2004). Para este

proyecto se ha desarrollado de un dispositivo de medida de caudales de drenaje, basado en la medición, mediante sonda de ultrasonidos, del nivel de agua en un tubo en U rasurado y conectado a los drenes. El diseño del caudalímetro se ha completado con éxito, realizándose en laboratorio las oportunas calibraciones. Se han construido 6 dispositivos idénticos, que han sido emplazados en las seis subparcelas experimentales durante los episodios de riego del algodón. En la Figura 4.12 se muestra el esquema de uno de estos dispositivos en su emplazamiento en la finca, mientras que la figura 4.13 recoge los detalles esenciales de su diseño y dimensiones.

A medida que aumenta el caudal de salida por el dren (conectado al caudalímetro), aumenta el nivel de agua en la estructura en U, cubriendo parcialmente la ranura, por la que se vierte el agua al exterior. El caudal vertido depende de la altura del nivel libre del agua,  $h$ , medida desde la base de la ranura, así como de la anchura de la misma. El tipo de pared (con corte vertical o biselado), influye también en el fenómeno de contracción de la vena líquida. Como la medición del caudal se va a basar en la medida del nivel del agua, ranuras delgadas

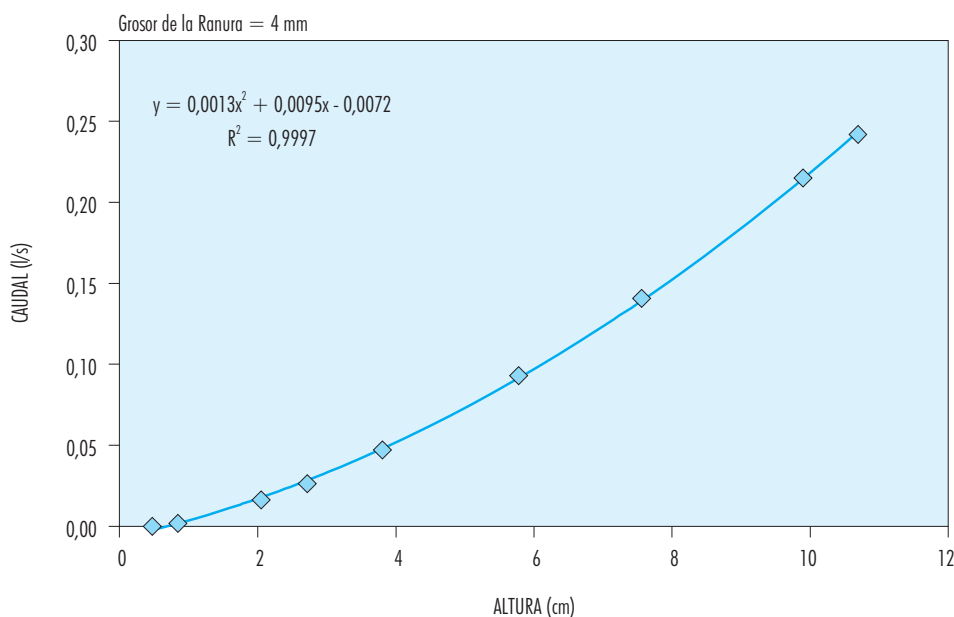


Figura 4.14. Detalle de la calibración de un caudalímetro (caudal versus altura medida por el sensor de ultrasonidos).

Table 4.24  
Calibration of the water flow meters<sup>1</sup>

	Device						CV <sup>2</sup>
	1	2	3	4	5	6	
$c_1$	0.655±0.007	0.730±0.007	0.720±0.006	0.850±0.007	0.968±0.007	0.622±0.007	
$c_2$	0.570±0.006	0.730±0.006	0.550±0.005	0.728±0.006	0.970±0.006	0.580±0.005	
$c_3$	0.800±0.005	0.695±0.009	0.685±0.006	0.685±0.009	0.730±0.008	0.605±0.007	
$R^2$	0.9974	0.9994	0.9981	0.9989	0.9990	0.9999	
$n$	17	23	24	22	24	23	
$q_{m,s1}$ (L/s)	0.0865	0.0964	0.0951	0.1122	0.1278	0.0821	0.17
$q_{m,s2}$ (L/s)	0.5135	0.5973	0.5442	0.6633	0.7926	0.4979	0.19
$q_{m,s3}$ (L/s)	1.8408	2.0264	1.7867	2.1172	2.5464	1.6836	0.16

<sup>1</sup>Fit to the function given by Eq. 1; with  $h$  (in m) measured over datum level fixed at the base of the first slot. Nominal values are used for the width and maximum height of the slots ( $a_1 = 4$  mm,  $a_2 = 8$  mm and  $a_3 = 12$  mm;  $y_1 = 10$  cm,  $y_2 = 20$  cm and  $y_3 = 35$  cm). Effective contraction coefficients ( $c_1$ ,  $c_2$  and  $c_3$ ) are found by multi-parametric fit, with associated uncertainties estimated with the graphical method by Meyer (1975).  $R$  is the correlation coefficient and  $n$  is the number of experimental data used for each calibration ( $h$  ranging from 0 up to 0.35 m).

$q_{m,si}$  are the estimated water discharges (from Eq. 1 using actual  $c_i$  values) when water levels are at the middle of each slot length (e.g.  $h = 0.05$  m for slot 1,  $h = 0.15$  m for slot 2 and  $h = 0.275$  m for slot 3)

<sup>2</sup>CV =  $\sigma q/q_0$ . Coefficient of variation; with  $q_0$  the mean value of  $q_{m,si}$  for the six devices, and  $\sigma$  the corresponding standard deviation.

consiguen mayor resolución en caudales. Por otra parte, ranuras demasiado delgadas hacen que el nivel del agua en la estructura en U suba hasta alcanzar la zona de "ceguera" de la sonda de ultrasonidos (en el modelo utilizado la distancia mínima que puede medir la sonda es de 5 cm). Un compromiso razonable entre rango dinámico de medida y resolución se consigue con un diseño de varias ranuras con grosor progresivo. En nuestro caso se han utilizado tres ranuras. La relación entre caudal  $Q$  y el nivel del agua viene dada por la aplicación directa del Teorema de Bernoulli:

$$Q = \frac{2}{3} \sqrt{2g} \left\{ a_1 c_1 \left[ h^{\frac{3}{2}} - (h - y_1)^{\frac{3}{2}} \right] + a_2 c_2 \left[ (h - y_1)^{\frac{3}{2}} - (h - y_2)^{\frac{3}{2}} \right] + a_3 c_3 (h - y_2)^{\frac{3}{2}} \right\}$$

donde  $y_1$ ,  $y_2$  e  $y_3$  son las alturas máximas de cada ranura, medidas desde la base de la primera,  $a_1$ ,  $a_2$  y  $a_3$  sus respectivas anchuras; y  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$  son los coeficientes de contracción (de vena líquida), su-

puestos constantes. La relación se aplica para  $y_2 < h < y_3$ , pero con una adaptación trivial a cualquier otra situación. Dado que los valores típicos de los coeficientes  $c_i$  se sitúan entorno a 0.6, ésta ecuación puede utilizarse en la fase de diseño para seleccionar valores de los parámetros ( $a_i$  e  $y_i$ ) compatibles con unos objetivos de rango de medida y resolución dados.

El diseño debe tener en cuenta los problemas producidos por falsos ecos provenientes de las paredes del conducto, lo que se evita con una adecuada selección de los diámetros. Una vez construido el instrumento (en nuestro caso hemos utilizado PVC como material para la conducción) se procede a su calibración en laboratorio, conectado a una bomba capaz de proporcionar un caudal variable, que se mide con caudalímetros convencionales para conductos cerrados, al tiempo que se registran, con el medidor de ultrasonidos, los niveles del agua en la tubería ranurada. La relación teórica anterior puede usarse ahora como ecuación de calibración, aunque resultan igualmente válidas calibraciones empí-

ricas basadas en el uso de funciones polinómicas de segundo grado en  $h$ . La **Figura 4.14** ilustra un ejercicio de calibración. Para las transiciones entre ranuras se utilizan métodos de calibración cruzada. Cada instrumento se calibra de manera independiente. La **tabla 4.24** resume los resultados de la calibración de los seis equipos.

Los seis caudalímetros de emplazan en campo, en las tres subparcelas de control y las tres tratadas con fosfoyeso. Nótese que en cada subparcela los dos drenes centrales se han unido en una salida común, sobre la que se centra nuestro estudio. Se utiliza un dataloger para adquirir los datos de las lecturas de los sensores ultrasónicos, que se guardan con intervalos de 50 s, y se descargan semanalmente.

Se han seguido los episodios de riego del algodón durante la campaña de 2005. El algodón se ha regado por surcos, como se ilustra en la **Fig. 4.15**, y el calendario de riegos se recoge en la **Fig. 4.16**. Finalmente, la **figura 4.17** da un detalle del caudalímetro emplazado en campo.

### 4.3.2. Registro de caudales, toma de muestras y análisis de Na/Ca

Una vez obtenidos los registros, las lecturas de nivel de los sensores pueden convertirse en caudales utilizando las calibraciones de la **tabla 4.24**. Se obtienen así series temporales de alta resolución con los valores instantáneos de los caudales de drenaje de los distintos drenes, y extendiéndose durante varios días tras el riego, hasta que el drenaje se detiene. Las series temporales de caudales de drenaje (como los mostrados en la **Fig. 4.25**), han permitido la evaluación del balance de agua asociado a los riegos (**Tabla 4.25**).

Debido a las limitaciones en la disponibilidad de agua para el riego por surcos, la parcela se regó en tres turnos, agrupando sistemáticamente las subparcelas C1-PG1, C2-PG3 y C3-PG2 (salvo el riego interrumpido y reanudado del 8 de agosto). En la **tabla 4.25** puede verse cómo las pérdidas por drenaje supusieron hasta el 30% del agua aplicada en el primer riego (PG2), poniendo de relieve el importante papel de las grandes grietas que controlan el flujo preferencial. Las pérdidas de agua por drenaje van disminuyendo con el tiempo, debido a la progresiva compactación del terreno, con el cierre de las grandes grietas. Los cocientes de drenaje de las parcelas de PG y las correspondientes de C (las agrupadas en el mismo riego), para los últimos 4

riegos en los que el flujo preferencial es menos relevante, arrojan el resultado de  $1.33 \pm 0.34$ . A partir de estos resultados no es posible concluir ningún efecto significativo del fosfoyeso en la mejora de la estructura del suelo, con el consiguiente incremento del drenaje.

La **tabla 4.26** (arriba), recoge los resultados de las medidas de Na (por absorción atómica) en las aguas de drenaje durante la campaña de riego de 2005. El agua de riego aporta  $66.8 \text{ mg L}^{-1}$  de este elemento, lo que ha sido tenido en cuenta a la hora de calcular los correspondientes balances de Na por episodio de riego (Na drenado menos sodio aportado con el agua de riego).

La **tabla 30** muestra un crecimiento asintótico de las concentraciones medias (promediadas por el flujo instantáneo en el momento del muestreo) de Na a lo largo de la temporada de riego o, lo que resulta equivalente, una correlación negativa entre concentración y volumen total drenado. Las pérdidas medias de Na fueron de  $400 \pm 50 \text{ kg ha}^{-1}$  y  $500 \pm 200 \text{ kg ha}^{-1}$  para las parcelas de control y las tratadas con fosfoyeso, respectivamente. Este resultado viene a cuestionar la eficacia, en las condiciones de los suelos y de manejo actuales, del fosfoyeso como enmienda cálcica que reemplace eficazmente al Na del complejo de cambio en el suelo. Nótese que el cálculo de la dosis de enmienda, asumiendo distribución uniforme en el horizonte 0-30 cm y una reacción completa, persigue desplazar una cantidad de Na un orden de magnitud superior a la determinada en el presente trabajo. Esta cuestión requiere un estudio más profundo de las posibles causas, así como de las relaciones Na/Ca en el suelo.

## 4.4. Análisis de radionúclidos y metales pesados en aguas de drenaje

### 4.4.1. Método

La preparación de las muestras se ha realizado conforme a dos métodos diferenciados:

- Análisis de metales disueltos. La muestra, tras su colección es filtrada (con un filtro de  $0.2 \mu\text{m}$ ), acondicionada en pH y TDS (con diluciones bien definidas usando agua ultrapura) y preservada en frío ( $2 \text{ }^\circ\text{C}$ ) hasta su medida por ICP-MS.



Figura 4.15. Detalle de la aplicación del riego por surcos.

abril							mayo							junio						
dom.	lun.	mar.	mié.	jue.	vie.	sáb.	dom.	lun.	mar.	mié.	jue.	vie.	sáb.	dom.	lun.	mar.	mié.	jue.	vie.	sáb.
					1	2	1	2	3	4	5	6	7				1	2	3	4
3	4	5	6	7	8	9	8	9	10	11	12	13	14	5	6	7	8	9	10	11
10	11	12	13	14	15	16	15	16	17	18	19	20	21	12	13	14	15	16	17	18
17	18	19	20	21	22	23	22	23	24	25	26	27	28	19	20	21	22	23	24	25
24	25	26	27	28	29	30	29	30	31					26	27	28	29	30		

julio							agosto							septiembre								
dom.	lun.	mar.	mié.	jue.	vie.	sáb.	dom.	lun.	mar.	mié.	jue.	vie.	sáb.	dom.	lun.	mar.	mié.	jue.	vie.	sáb.		
						1	2		1	2	3	4	5	6						1	2	3
3	4	5	6	7	8	9	7	8	9	10	11	12	13	4	5	6	7	8	9	10		
10	11	12	13	14	15	16	14	15	16	17	18	19	20	11	12	13	14	15	16	17		
17	18	19	20	21	22	23	21	22	23	24	25	26	27	18	19	20	21	22	23	24		
24	25	26	27	28	29	30	28	29	30	31				25	26	27	28	29	30			
31																						

Figura 4.16. Calendario de riegos. En cada episodio de riego se han registrado caudales de drenaje y se han tomado muestras de aguas para la determinación de concentraciones de radionúclidos y metales pesados.



Figura 4.17. Detalle de un caudalímetro emplazado en campo.

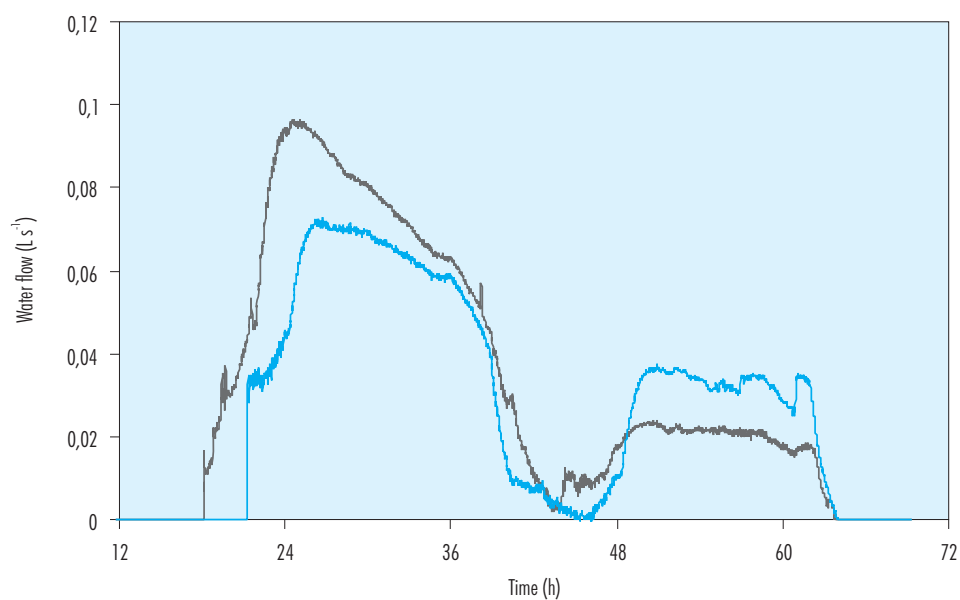


Figura 4.18: Series temporales de caudales de drenaje correspondientes a los drenes de las subyacerlas Control-1 (línea de puntos) y PG-1 (línea continua) en el riego iniciado el 19-08-05.

Tabla 4.25  
Balance de agua por subparcelas para cada riego y tratamiento.

Date of start	C-1		PG-1		C-2		PG-2		C-3		PG-3	
	Irrigation	Drainage	Irrigation	Drainage	Irrigation	Drainage	Irrigation	Drainage	Irrigation	Drainage	Irrigation	Drainage
01 Apr.	80	0	80	0	80	0	80	0	80	0	80	0
26 Apr.	80	NM	80	NM	80	NM	80	NM	80	NM	80	NM
19 May	252,5	62,2	252,5	69,6	284,0	59,4	220,9	68,2	260,4	72,0	228,8	33,2
18 Jun.	177,5	46,6	177,5	47,8	189,4	29,0	189,4	28,5	198,3	26,4	198,3	26,1
10 Jul.	82,8	10,8	82,8	11,9	86,8	12,8	172,0	14,1	172,0	15,5	86,8	17,6
25 Jul.	82,8	2,2	82,8	4,1	71,0	4,3	86,8	4,6	86,8	4,5	71,0	6,2
08 Aug.	110,5	2,3	110,5	3,9	71,0	5,1	51,3	5,2	78,9	4,3	110,5	7,8
19 Aug.	75,0	2,8	86,3	2,3	86,3	5,2	75,0	6,4	75,0	3,6	86,3	4,8
Total	941,2	126,9	952,4	139,6	948,5	115,9	955,4	126,8	1026,4	126,2	936,6	95,7

NM no measured, but negligible drainage.

The first two irrigation episodes were by sprinkler system and the rest by furrow.

+Irrigation in three turns (8 to 10 hours) in consecutive or alternate days, and drainage lasting 3-4 days.

Tabla 4.26  
Concentraciones medias y balance de  $N_a$  por subparcelas para cada riego y tratamiento.

Date of start	C-1		PG-1		C-2		PG-2		C-3		PG-3	
	$N_a$ (mg L <sup>-1</sup> )	$N_a$ (kg ha <sup>-1</sup> )	$N_a$ (mg L <sup>-1</sup> )	$N_a$ (kg ha <sup>-1</sup> )	$N_a$ (mg L <sup>-1</sup> )	$N_a$ (kg ha <sup>-1</sup> )	$N_a$ (mg L <sup>-1</sup> )	$N_a$ (kg ha <sup>-1</sup> )	$N_a$ (mg L <sup>-1</sup> )	$N_a$ (kg ha <sup>-1</sup> )	$N_a$ (mg L <sup>-1</sup> )	$N_a$ (kg ha <sup>-1</sup> )
01 Apr.		0		0		0		0		0		0
26 Apr.	NM	~0	NM	~0	NM	~0	NM	~0	NM	~0	NM	~0
19 May	535	164,1	641	277,5	567	147,2	747	361,5	584	264,4	648	62,0
18 Jun.	760	235,7	759	244,0	835	115,7	927	137,7	627	36,2	691	51,1
10 Jul.	870	38,3	1176	85,1	1188	94,0	1301	68,0	1234	76,4	961	111,6
25 Jul.	1231	-27,7	1738	16,0	1815	30,636, 7	1271	-0,1	1508	9,2	1315	34,6
08 Aug.	1312	-43,4	1610	-11,6	1636	32,0	1851	61,1	1308	3,1	1308	27,8
19 Aug.	1407	-11,3	1787	-15,8	1713	456,3	1637	54,7	1443	2,1	1393	9,0
Losses		355,8		595,2		456,3		683		373,4		296,1

NM no measured

Averaged (weighted by instantaneous flow values)  $N_a$  concentrations in drainage waters (8 to 10 samples per drainage or composite samples).



b) Análisis de metales totales. Implica la digestión ácida de la muestra de agua. La digestión ácida de aguas, es un proceso estandarizado (USEPA 3015 – 3015A) y ampliamente extendido. Existe una amplia y diversa bibliografía basada en el método 3015 – 3015A (Kingston and S. J. Haswell) con aplicaciones para la cuantificación de metales pesados en aguas. El método aplicado a nuestro análisis sigue las indicaciones del fabricante para la realización de digestiones ácidas con horno microondas Millestone adaptadas a los métodos de la EPA. En un vial de teflón se introducen 9.0 mL de muestra y se añade 1.0 mL de ácido nítrico calidad suprapur. Tras la digestión en el horno microondas (siguiendo las rampas de temperatura y potencia indicadas por el fabricante) se recupera el digerido y se filtra ( con filtro de 20-25  $\mu\text{m}$  de calidad analítica), y se lleva a matraz aforado de 50 mL, que se enrasa con agua suprapur. La muestra resultante aún debe verificar las condiciones de TDS y pH. Tras su acondicionamiento se procede a la conservación en frío ( 2 °C) hasta su medida por ICP-MS.

El análisis multielemental por ICP-MS se realiza según el método EPA 200.8. Para su aplicación se requiere la preparación de muestras de calibración, patrones internos y muestras de controles de calidad, tal como se describió en el capítulo anterior para el análisis de fosfoyesos.

En cada episodio de drenaje se ha recogido un número variable de muestras de agua de cada subparcela, generalmente entre 10 y 20 muestras (recuérdese que los dos drenes centrales se unen en una salida común a efectos de monitorización de caudales y toma de muestras). A efectos de análisis se han preparado muestras compuestas, tomando alícuotas de cada muestra (equiespaciadas en el tiempo), proporcionales al caudal instantáneo. Estas integraciones se han realizado sobre tramos de la curva de drenaje, para obtener entre 6 y 8 puntos representativos a lo largo del episodio de drenaje, y también se han preparado muestras compuestas representativas del episodio completo de drenaje.

### Determinación de la concentración de $^{226}\text{Ra}$ en muestras de agua de drenaje

Se ha trabajado con muestras compuestas de agua, siguiendo el procedimiento arriba indicado, y de

500 mL Finalizada la preparación de la muestra, se toma el vaso precipitado con la muestra de 500 mL, se vierte en su interior 20 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 99  $\text{mg mL}^{-1}$  junto con 1 mL de una disolución de  $\text{Cl}_2\text{Ba}$  con una concentración 5  $\text{mg mL}^{-1}$ . Con ayuda de un agitador, se agita durante 15 minutos. Se toma un filtro de 0,45  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro y 4,5 cm de diámetro (Whatman ®) y se pesa con ayuda de una balanza de precisión. A continuación, se coloca el filtro entre el embudo y el matraz de borosilicato, donde el matraz posee una toma de aire conectada a una bomba de vacío. Se vierte la muestra agitada en el interior del embudo y con ayuda de la bomba de vacío la muestra pasa a través del filtro depositando el  $^{226}\text{Ra}$  en él. Se toma el filtro con una pinza y se coloca sobre una plancha de aluminio. Por último, se introduce el filtro dentro de su plancha en una desecadora. Cuando los filtros están secos, se vuelven a pesar, obteniéndose con la diferencia de pesadas (entre el filtro con muestra y sin ella) el espesor másico necesario para determinar la actividad de  $^{226}\text{Ra}$  en la muestra. Las medidas se realizan en el Servicio de Radioisótopos de la Universidad de Sevilla.

### Colección de muestras

- Muestras compuestas correspondientes a 9 episodios de lluvia y riego durante el cultivo del algodón en la campaña de 2003. Se distinguen cuatro tratamientos (control, fosfoyeso, estiércol y espuma de azucarera), con tres repeticiones cada uno. Se realiza el análisis multielemental de 108 muestras con el método de metales disueltos.

- Muestras compuestas correspondientes a 14 episodios de lluvia y riego durante el cultivo de remolacha en la campaña de 2004. Se distinguen cuatro tratamientos (control, fosfoyeso, estiércol y espuma de azucarera), con tres repeticiones cada uno. Se realiza el análisis multielemental de 168 muestras con el método de metales disueltos.
- Muestras compuestas correspondientes a 7 episodios riego durante el cultivo del algodón en la campaña de 2005. Se distinguen dos tratamientos (control y fosfoyeso), con tres repeticiones cada uno, Se realiza el análisis multielemental de 42 muestras con el método de metales disueltos.
- Muestras compuestas con integración parcial distribuidas a lo largo del episodio de drenaje. Corresponden al cultivo del algodón en la



campana de 2005. Se distinguen dos tratamientos (control y fosfoyeso), con tres repeticiones cada uno, y con 6-8 muestras por riego. Se realiza el análisis multielemental con el método de metales disueltos.

- Muestras compuestas, de 500 mL, correspondientes a 7 episodios riego durante el cultivo del algodón en la campaña de 2005. Se distinguen dos tratamientos (control y fosfoyeso), con tres repeticiones cada uno, Se realiza el análisis de  $^{226}\text{Ra}$  de 42 muestras por espectrometría alfa..

#### 4.4.2. Resultados. Metales pesados en aguas de drenajes de la campaña de algodón de 2003

En las figuras 4.19 a 4.21 se muestran los resultados correspondientes a los análisis multielementales por ICP-MS para las aguas de drenaje de la campaña de algodón de 2003.

Los resultados muestran que no hay diferencias significativas en las concentraciones de los analitos estudiados entre los distintos tratamientos aplicados (fosfoyeso, estiércol, espuma de azucarera y testigo). Excepto el B, Ba y Mo, los demás analitos muestran curvas de concentración decreciente con el tiempo (episodio de riego), que pudieran reflejar un efecto de dilución en el mayor caudal de drenaje registrado con el riego por surcos con respecto a los episodios de lluvia y riego por aspersión.

#### 4.4.3. Resultados. Metales pesados en aguas de drenajes de la campaña de remolacha de 2004

En las figuras 4.22 a 4.25 se muestran los resultados correspondientes a los análisis multielementales por ICP-MS para las aguas de drenaje de la campaña de la remolacha de 2004. Para este cultivo, el sistema de riego empleado fue la aspersión. Las concentraciones son algo menores que las encontradas para el algodón, y no muestran ninguna tendencia clara de cambio con los episodios de riego. Para el uranio se obtienen concentraciones algo mayores (hasta 50 ppb), con tendencia a crecer con los sucesivos riegos.

#### 4.4.4. Resultados. Metales pesados en aguas de drenajes de la campaña de algodón de 2005

En las figuras 4.26 a 4.28 se muestran los resultados correspondientes a los análisis multielementales por ICP-MS para las aguas de drenaje de la campaña de algodón de 2005.

Si bien en términos absolutos los niveles de concentraciones de los distintos analitos son similares a los de las campañas anteriores, tras dos aplicaciones sucesivas de fosfoyeso (abril de 2003 y septiembre de 2004), se observan concentraciones en agua de drenaje ligera, pero significativamente superiores en los tratamientos de fosfoyeso para los siguientes analitos: Sr y U. Con una dispersión mayor, pero con algunos riegos con diferencias significativas, se observan concentraciones de Fe, Co, Ni y Cu algo mayores en las parcelas con tratamiento de fosfoyeso. Nótese que para estos últimos cuatro analitos, las concentraciones en suelo eran las mayores en la parcela PG3, sin que quede clara una correspondencia directa con la aplicación de la enmienda (ya que la adición de fosfoyeso no contribuye directamente a incrementar la concentración de estos analitos en suelo).

#### 4.4.5. Resultados. Evolución de las concentraciones de elementos traza durante los episodios de drenaje.

El estudio se completa con la medida de las concentraciones de los analitos de interés a lo largo de varios episodios de riego (figuras 4.29 y 4.30). Finalmente, la Figura 4.31 recoge el detalle de las concentraciones de  $^{238}\text{U}$  frente al caudal instantáneo para distintos tratamientos en riegos del algodón en 2003. En todos los casos se sigue una clara tendencia de decrecimiento asintótico a medida que crece el caudal instantáneo.

#### 4.4.6. Resultados. Concentraciones de $^{226}\text{Ra}$ en aguas de drenajes de la campaña de algodón de 2005

Los resultados se recogen en la tabla 4.27 y la Figura 4.32. A la luz de estos resultados, no se puede concluir ningún efecto de la enmienda del fosfoyeso en el incremento de las concentraciones de  $^{226}\text{Ra}$

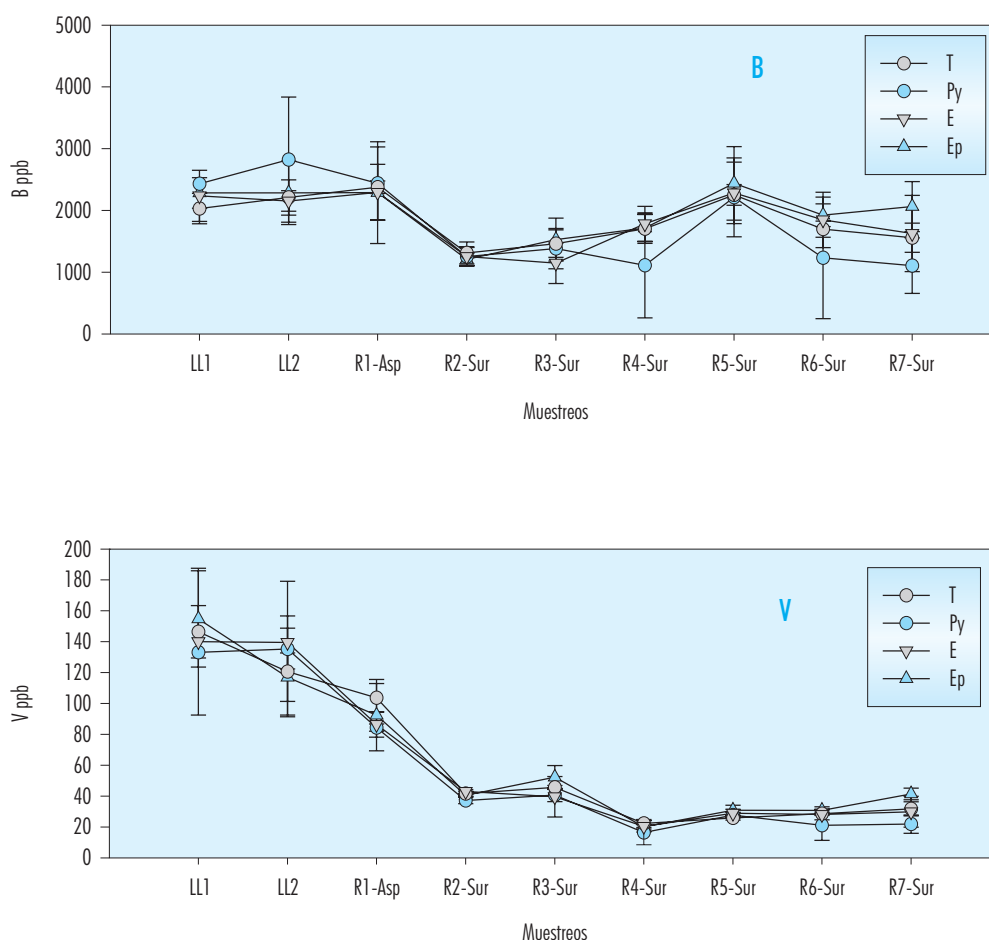


Figura 4.19. Concentraciones (en ppb) de B (arriba) y V (abajo) en aguas de drenaje de las distintas subparcelas (T testigo, Py, fosfoyeso, E estiércol, Ep espuma de azucarera) para los distintos episodios de lluvias (LL1, LL2) y riegos R1-R7 (-Asp aspersión, -Sur surcos). Muestras de agua compuestas, integrando los muestreos a lo largo del episodio de drenaje con volúmenes de alícuotas proporcionales al caudal instantáneo. Medidas por ICP-MS con tres repeticiones. Se representan valores medios con desviación típica. Análisis realizados en el Servicio de Investigación Agraria de la Universidad de Sevilla. Campaña de algodón de 2003.

en las aguas de drenaje, en las condiciones de nuestro ensayo. Por otra parte, las concentraciones medias son comparables a los valores habituales encontrados en aguas naturales no contaminadas.

#### 4.4.7. Discusión

Los resultados muestran que tras la primera aplicación de fosfoyeso, y durante las dos campañas agrí-

colas siguientes, no hay diferencias significativas en las concentraciones de los analitos estudiados entre los distintos tratamientos aplicados (fosfoyeso, estiércol, espuma de azucarera y testigo). En el tercer año, y tras la segunda aplicación de fosfoyeso, los resultados muestran que no hay diferencias significativas en las concentraciones de los analitos estudiados en las aguas de drenaje de las parcelas de control y en las de fosfoyeso, a excepción del grupo formado por el Fe, Co, Sr y U (el Ni pudiera incluir-

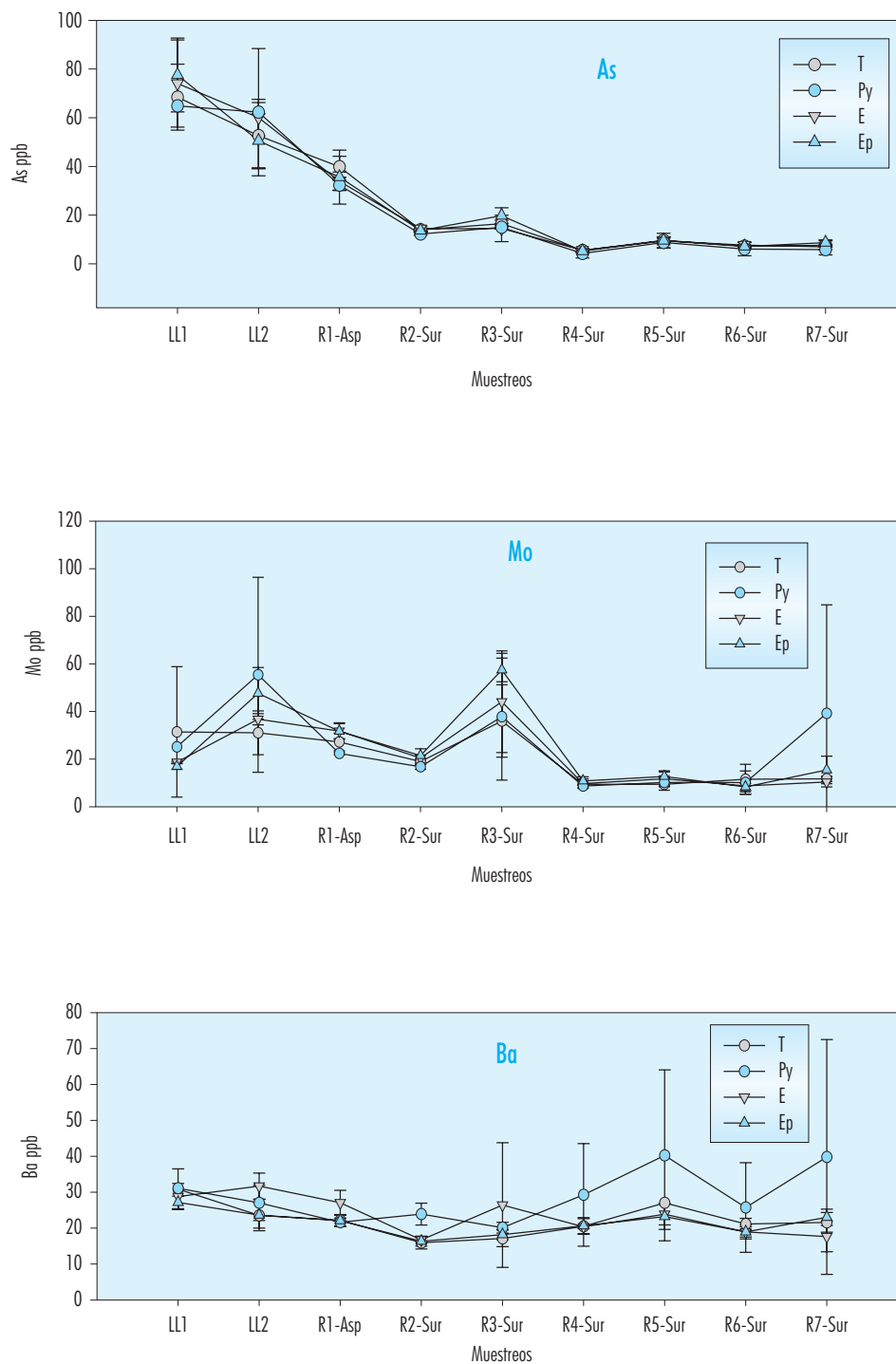


Figura 4.20. Como en la figura 4.19, pero para los analitos As (arriba), Mo (centro) y Ba (abajo).

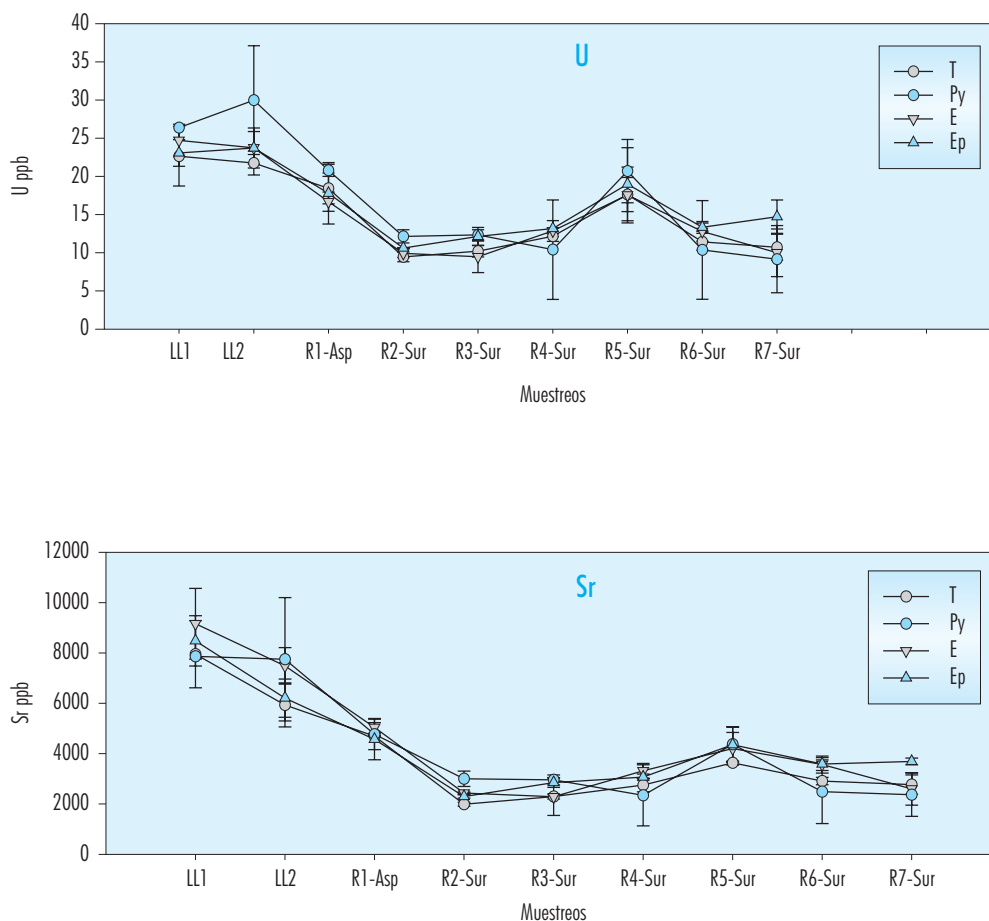


Figura 4.21. Como en la figura 4.19, pero para los analitos U (arriba), y Sr (abajo).

se en este grupo, aunque en la mayoría de los fiegos, la dispersión en los datos es grande), para los que se encuentran concentraciones algo superiores en las parcelas tratadas con fosfoyeso. Estos incrementos son del orden del 50% para este grupo de analitos. Debe notarse, sin embargo, que estos incrementos se producen sobre unos niveles de concentraciones que no suponen preocupación ambiental alguna. Así, y teniendo presente que se trata de aguas de drenaje, no destinadas al consumo humano, y a falta de normativa de referencia específica, podemos adquirir una perspectiva global de la

significancia ambiental de las concentraciones medidas para los distintos analitos, si las comparamos con las concentraciones máximas permitidas en aguas potables, según la normativa USEPA (tabla 4.28). Observamos así que para los analitos estudiados y para los que hay definidas concentraciones máximas, los niveles de concentraciones medidos en las tres campañas agrícolas se encuentran dentro de los estándares aceptados para consumo humano, rebasándose ligeramente por el As, Se y el U en algunas situaciones de caudales de drenaje pequeños.

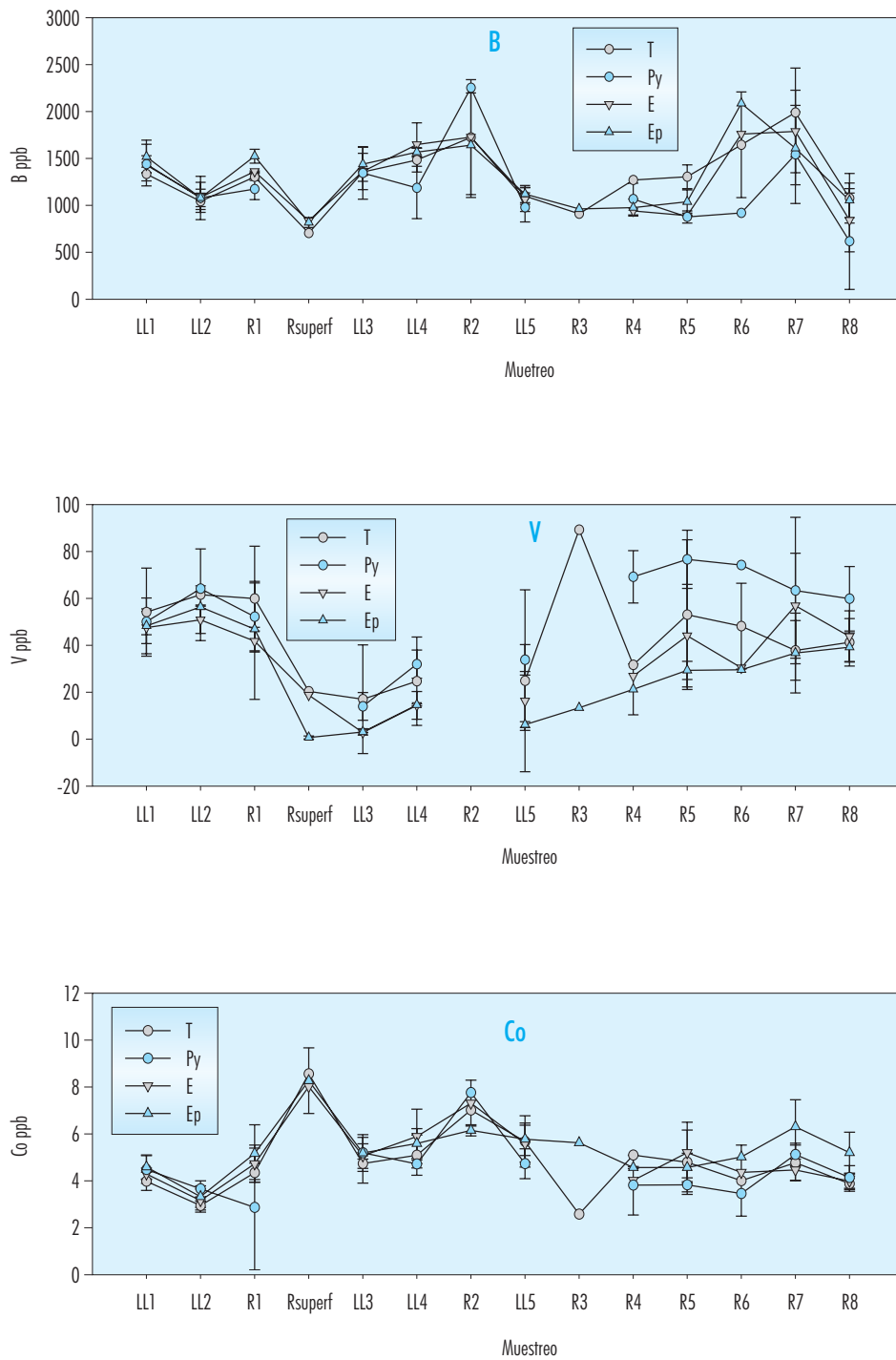


Figura 4.22. Concentraciones (en ppb) de B V y Co en aguas de drenaje de las distintas subparcelas (T testigo, Py, fosfoyeso, E estiércol, Ep espuma de azucarera) para los distintos episodios de lluvias (LL1 a LL5) y riegos R1-R8 (-aspersión) y R superficie. Muestras de agua compuestas, integrando los muestreos a lo largo del episodio de drenaje con volúmenes de alícuotas proporcionales al caudal instantáneo. Medidas por ICP-MS con tres repeticiones. Se representan valores medios con desviación típica. Análisis realizados en el Servicio de Investigación Agraria de la Universidad de Sevilla. Campaña de remolacha de 2004.

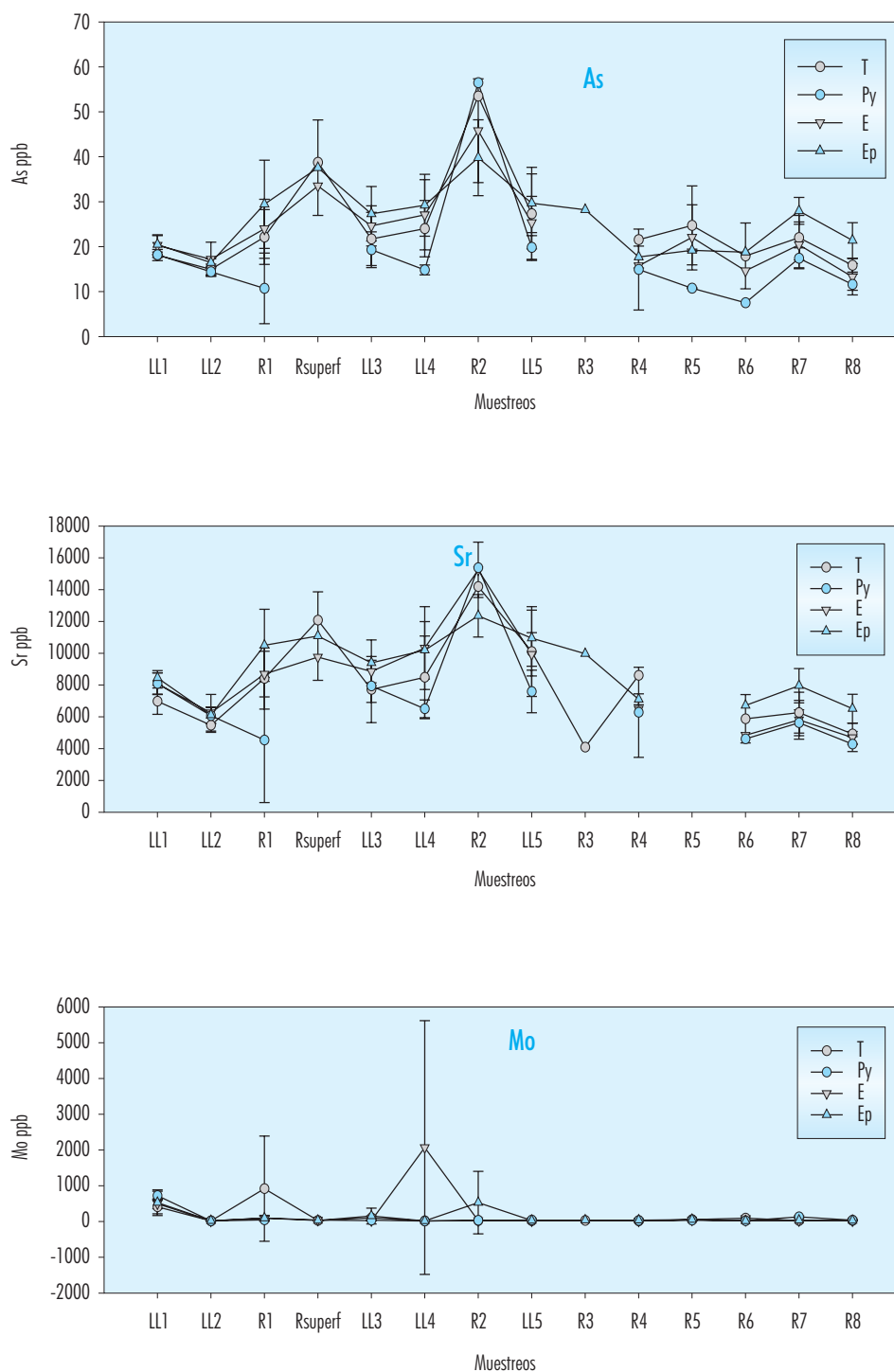


Figura 4.23. Como en la figura 4.22, pero para los analitos As, Sr y Mo.

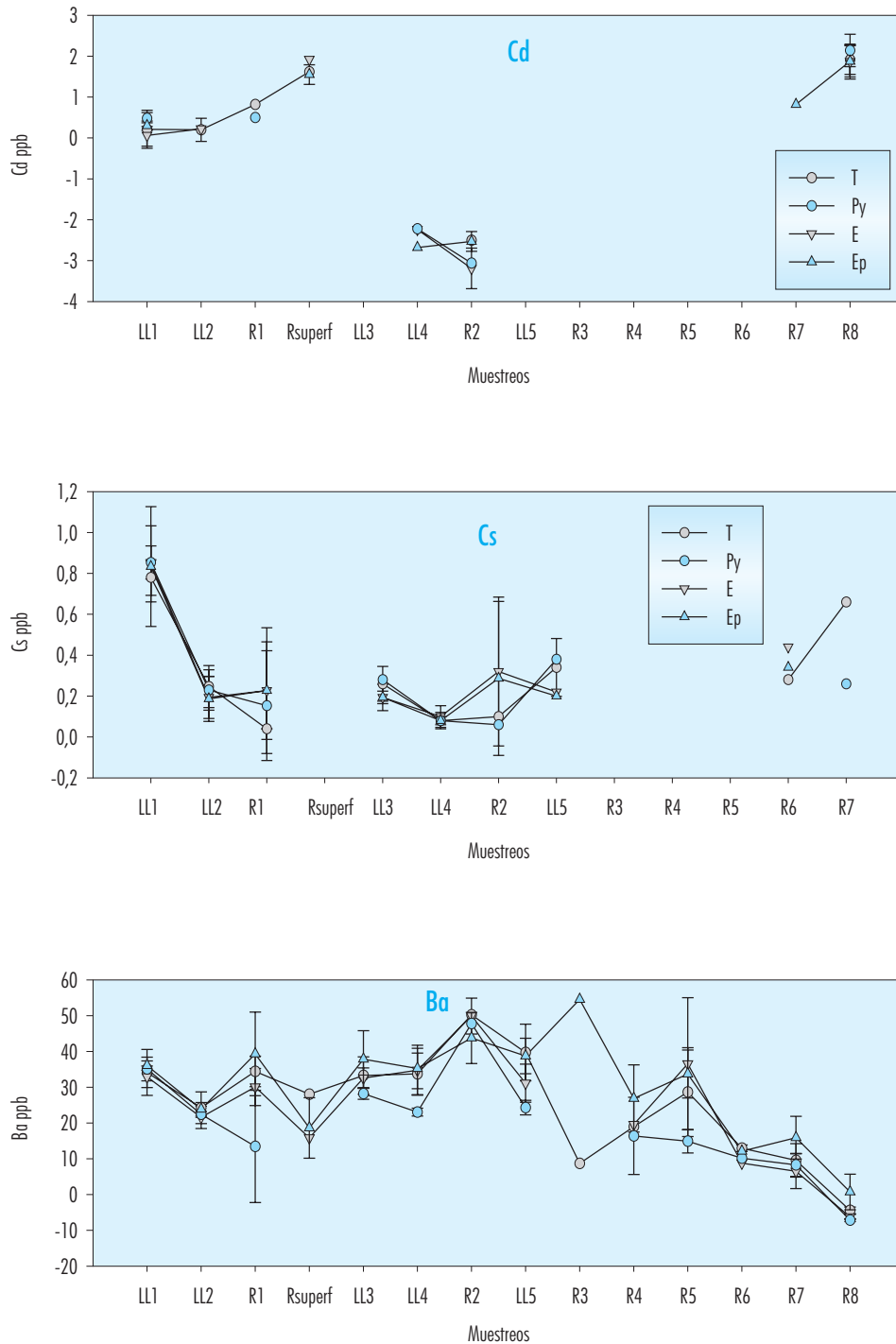


Figura 4.24. Como en la figura 4.22, pero para los analitos Cd (para las concentraciones negativas debe entenderse valores de MDL, 0.4 ppb), Cs y Ba.

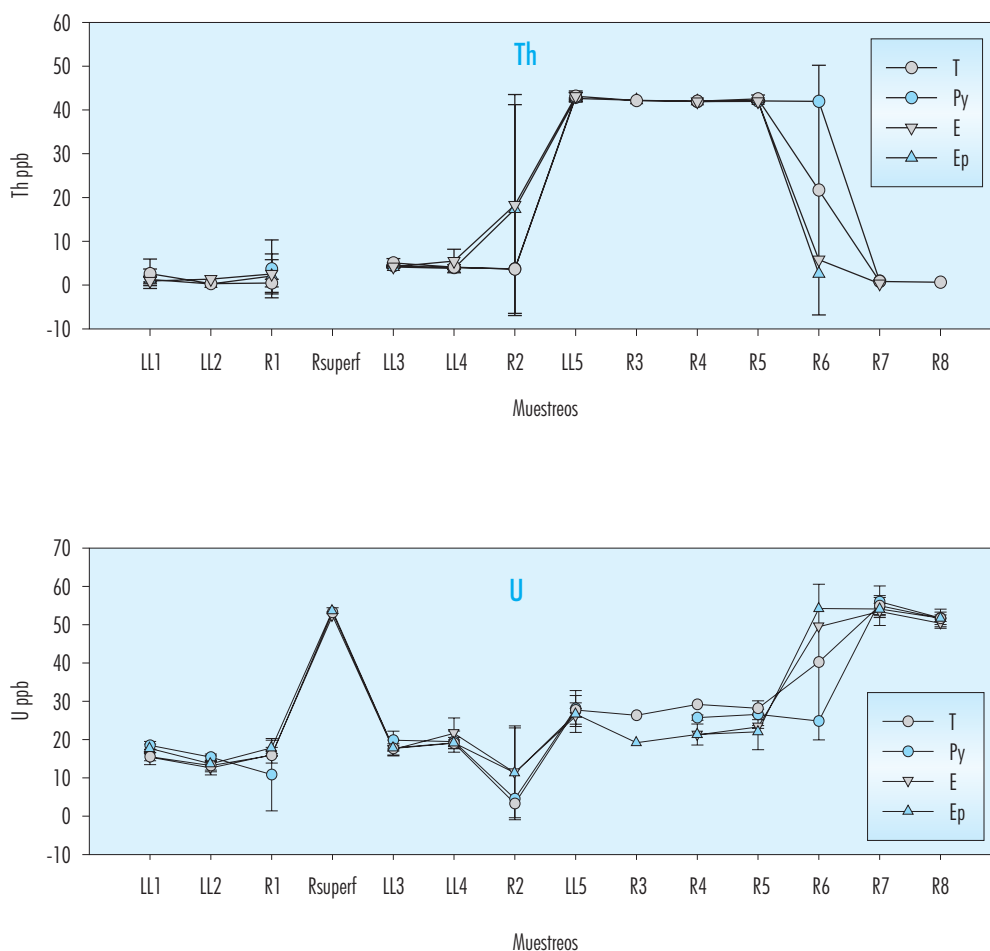


Figura 4.25. Como en la figura 4.22, pero para los analitos Th y U.

Revisemos la situación de los analitos de interés que son aportados en cantidades apreciables por el fosfoyeso cuando se aplica como enmienda cálcica:  $^{226}\text{Ra}$ , isótopos de U y Cd (el  $^{210}\text{Po}$  no se ha medido en muestras de aguas de drenaje). Ya hemos comentado que no se puede concluir ningún efecto de la enmienda del fosfoyeso en el incremento de las concentraciones de  $^{226}\text{Ra}$  en las aguas de drenaje, en las condiciones de nuestro ensayo, y que, las concentraciones medias de este radionúclido son comparables a los valores habituales encontrados en aguas naturales no contaminadas. El Cd ha estado por debajo de los límites de detección del

método (MDL) en la mayoría de las muestras. Cuando se ha podido detectar sus niveles no han superado las 2 ppb y no se han encontrado diferencias entre tratamientos (véase Fig. 4.24). Por último, para el U, si bien no se pueden encontrar diferencias significativas en el corto plazo (los dos primeros años tras la aplicación de la enmienda), éstas diferencias sí han aparecido con la aplicación reiterada de enmienda. Puede entenderse así que los niveles actuales de concentraciones de U en las aguas de drenaje estén acusando el efecto acumulativo de las aplicaciones históricas de fosfoyeso realizadas en la zona.



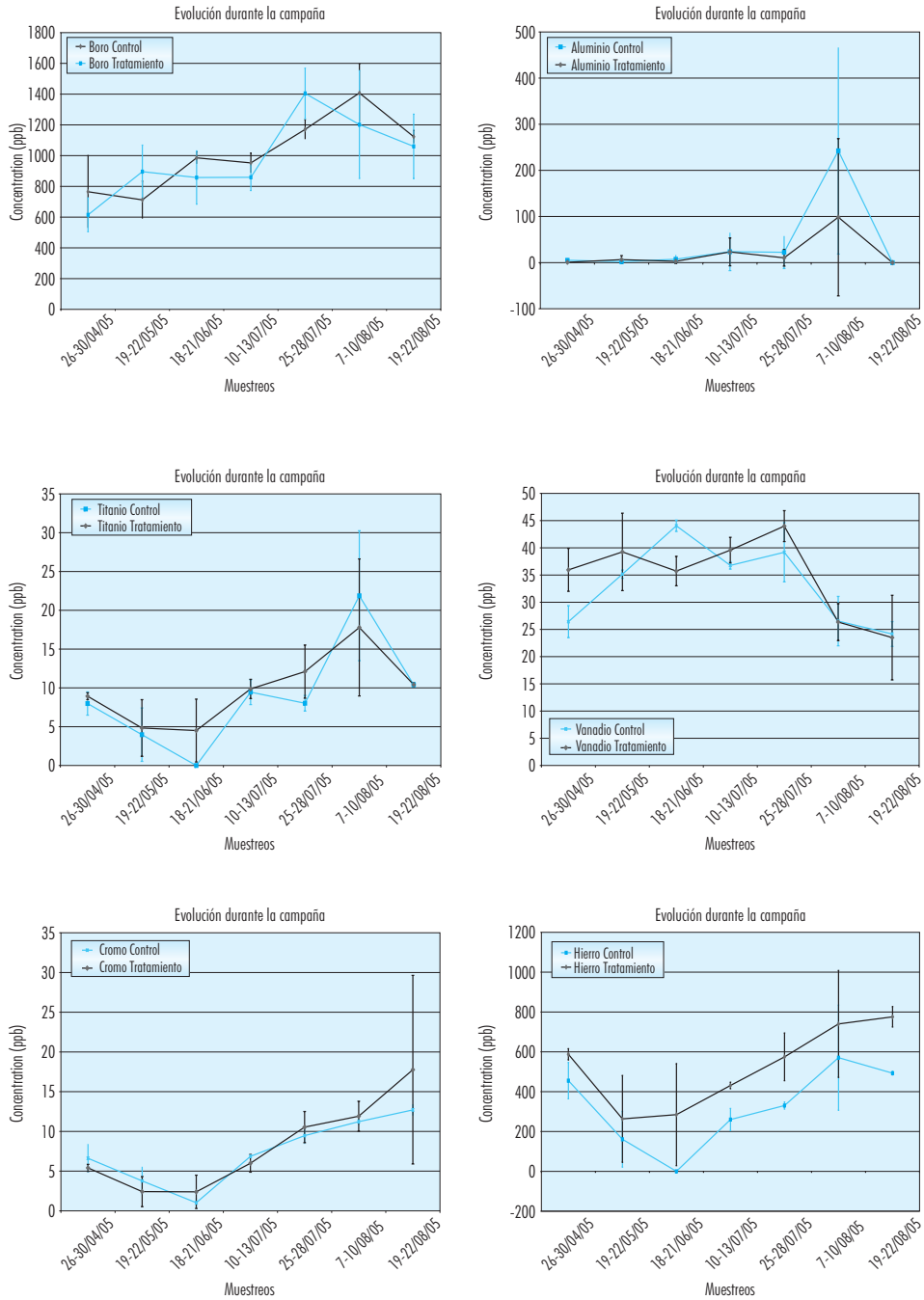


Figura 4.26. Concentraciones (en ppb) de varios analitos en aguas de drenaje de las distintas subparcelas (fosfoyeso y control) para los distintos episodios de riegos (por surcos). Muestras de agua compuestas, integrando los muestreos a lo largo del episodio de drenaje con volúmenes de alícuotas proporcionales al caudal instantáneo. Medidas por ICP-MS con tres repeticiones. Se representan valores medios de las tres subpacerlas con desviación típica. Análisis realizados en el Servicio de Investigación Agraria de la Universidad de Sevilla. Campaña de algodón de 2005.

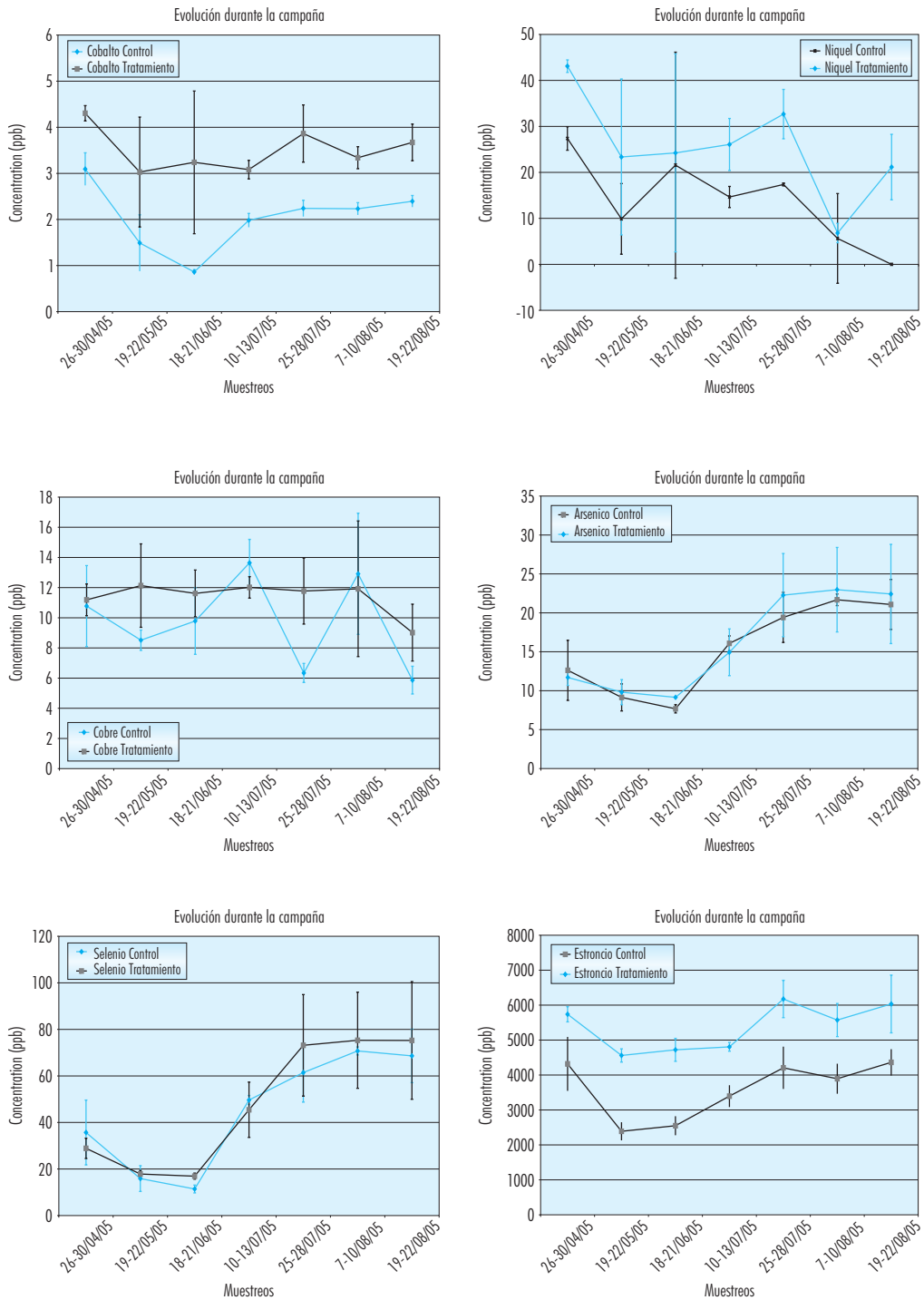


Figura 4.27. Concentraciones (en ppb) de varios analitos en aguas de drenaje de las distintas subparcelas ( fosfoyeso y control ), como en la figura 4.25.

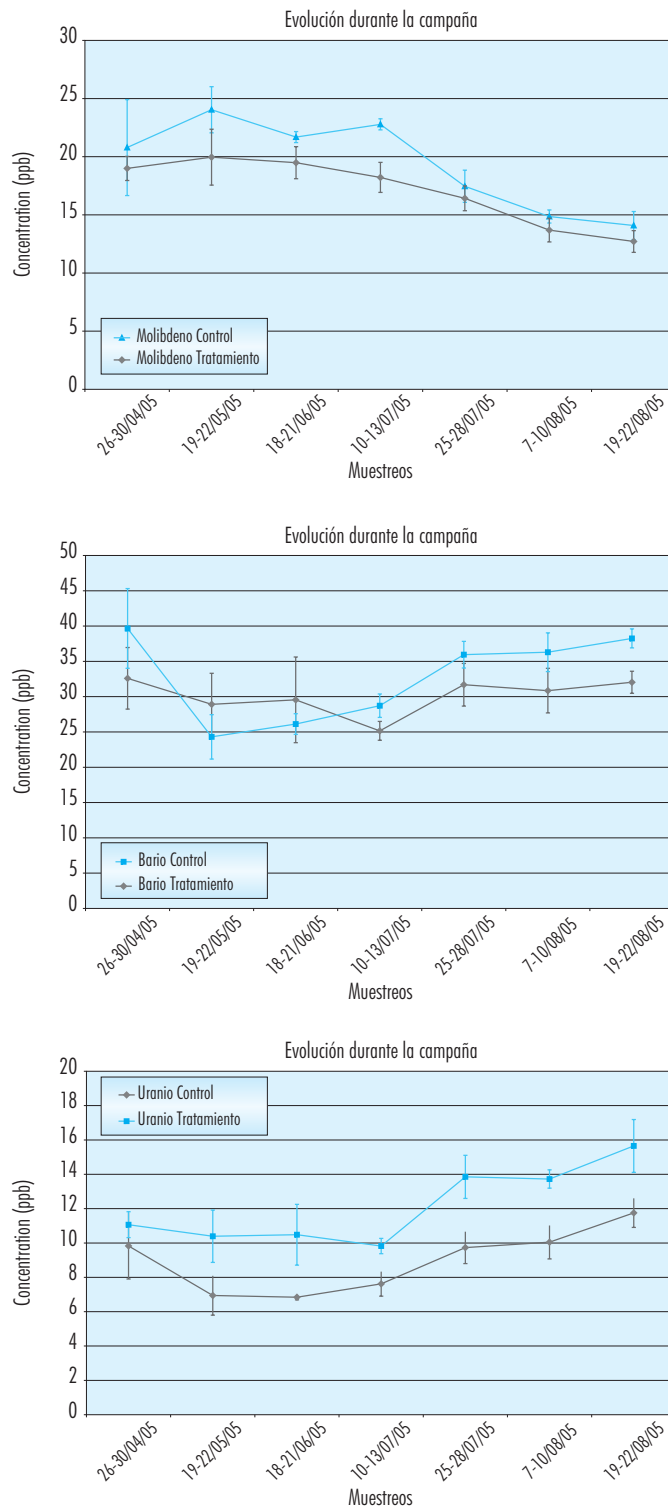


Figura 4.28. Concentraciones (en ppb) de varios analitos en aguas de drenaje de las distintas subparcelas (fosfoyeso y control), como en la figura 4.25.

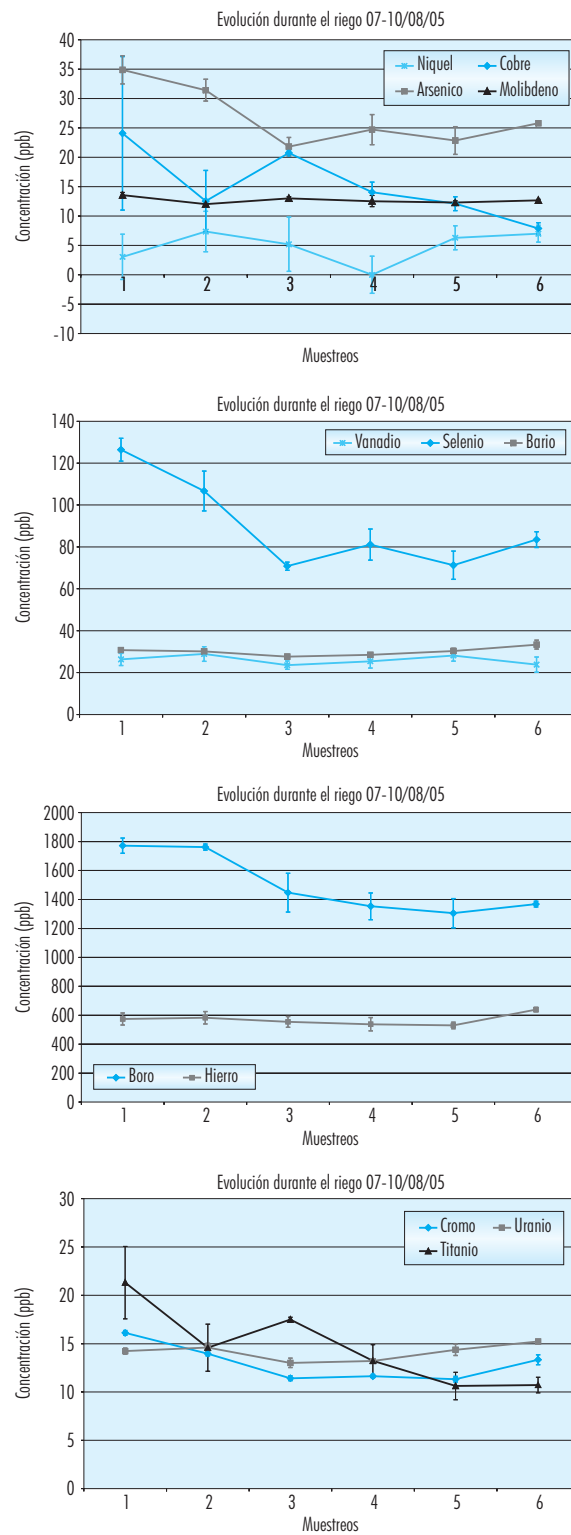


Figura 4.29. Concentraciones (en ppb) de varios analitos en aguas de drenaje de la parcela de ensayo PG-2, recogidas a lo largo del episodio de riego del 7 al 10 de agosto de 2005.

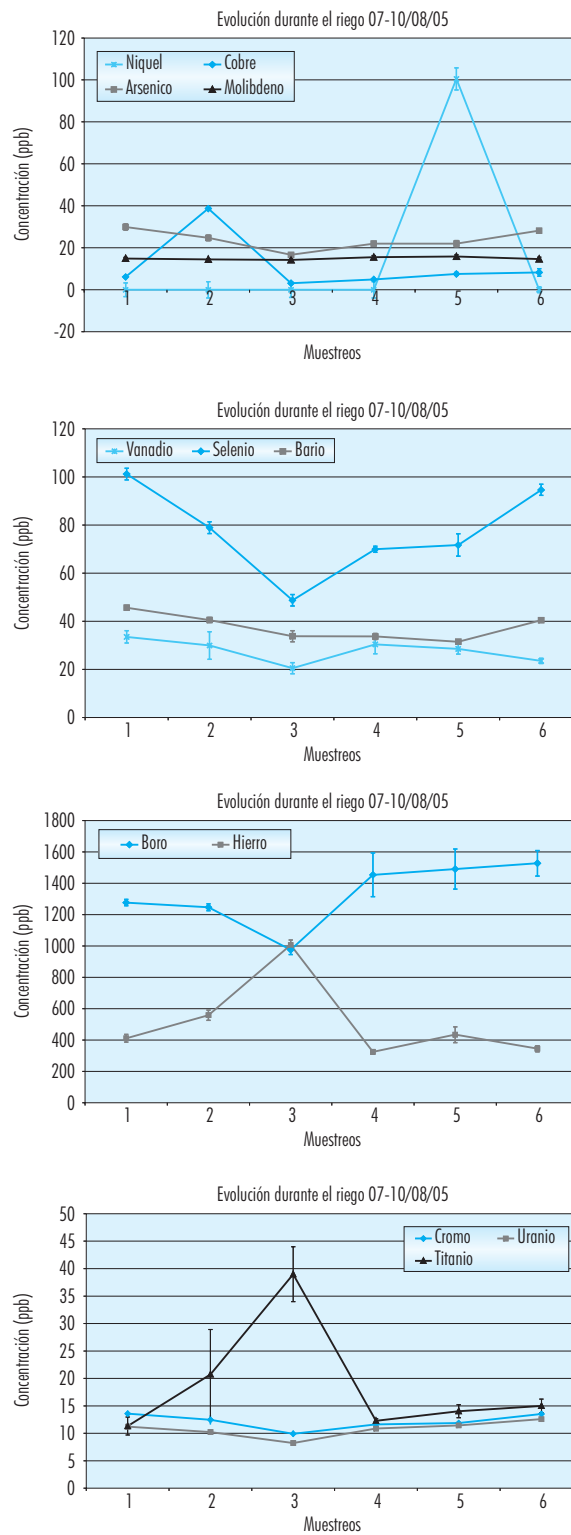


Figura 4.30. Concentraciones (en ppb) de varios analitos en aguas de drenaje de la parcela de ensayo Control-2, recogidas a lo largo del episodio de riego del 7 al 10 de agosto de 2005.

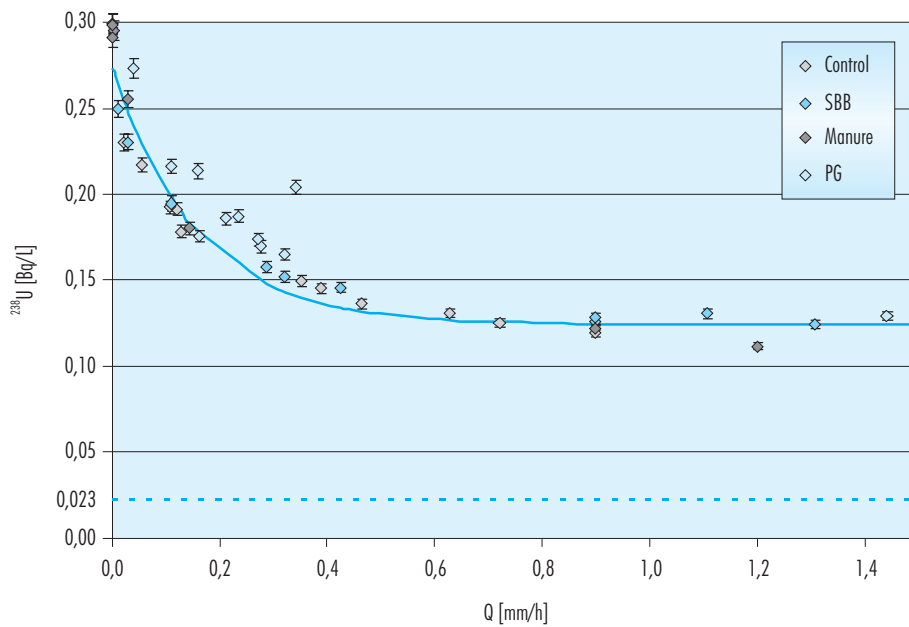


Figura 4.31. Concentraciones de  $^{238}\text{U}$  (en Bq/L) en aguas de drenaje en función del caudal para distintos tratamientos y correspondientes a la campaña de algodón de 2003.

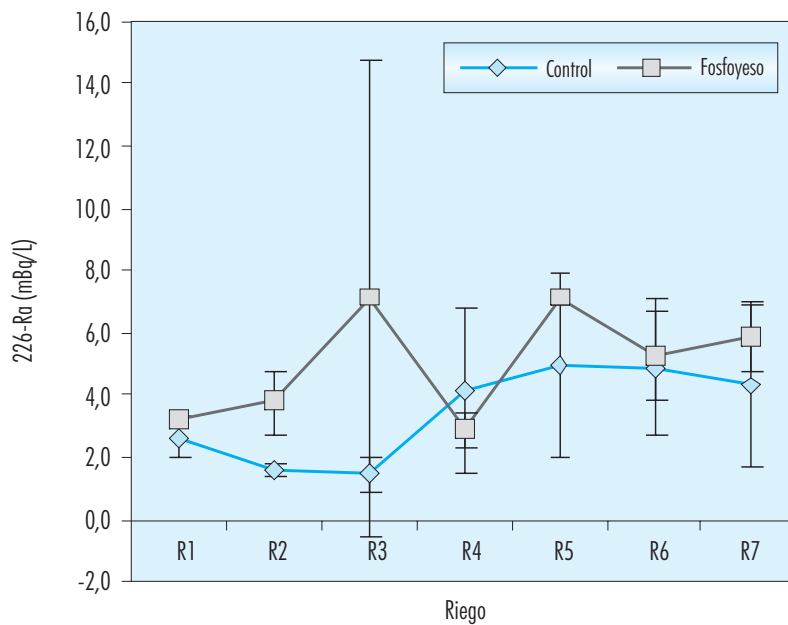


Figura 4.32. Concentraciones medias, con las correspondientes desviaciones estadísticas, para las tres parcelas de control y de tratamiento con fosfoyeso y para los distintos episodios de riego de la campaña de algodón de 2005.

Tabla 4.27

Concentraciones de  $^{226}\text{Ra}$  en aguas de drenaje (en  $\text{mBq L}^{-1}$ ) para muestras integradas para cada episodio de riego y subparcela.

	Fechas	C1		C2		C3		PG1		PG2		PG3	
		Conc	Err	Conc	Err	Conc	Err	Conc	Err	Conc	Err	Conc	Err
R1	26-30/04	1,9	1,1	2,7	1,1	3,3	1,7	3,2	2,4				
R2	29-22/05	1,4	0,3			1,7	1,4	3,2	2,1	5	3	3,1	0,5
R3	18-21/06	1	0,4	2,11	0,13	1,3	0,3	2,91	0,16	2,5	0,5	16	5
R4	11-13/07	3	3	2,1	0,4	7,1	1,1	3,1	0,6	3,3	1,7	2,3	0,6
R5	25-28/07	2,2	0,4	4,7	0,4	8,1	1,8	6,9	1,5			7,3	1,2
R6	7-10,/08	7,3	1,2	4,2	0,9	3,1	0,6	6,8	1,2	4		5	1,1
R7	19-22/08	5,8	0,9	5,8	0,6	1,2	0,6	4,8	1,2	5,8	0,5	6,9	1,1

Tabla 4.28

Concentraciones máximas de los analitos estudiados establecidas por la USEPA para aguas potables (y por tanto solo deben entenderse como una referencia y no como norma aplicable a las aguas de drenaje), junto con los límites de detección del método (dados para la dilución aplicada de 1:20).

USEPA	9Be	11B	27Al	47Ti	51V	52Cr	55Mn	59Co	60Ni	65Cu	75As	82Se
	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
MNMC	4		50			100	50			1300		50
NMC	4					100				1300	50	50
MDL	1	48	20	8	3,4	2,4	4	0,4	6	4	2	1

	88Sr	95Mo	107Ag	111Cd	121Sb	133Cs	137Ba	205Tl	208Pb	232Th	238U
	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
MNMC			100	5	6		2000	0,5	0		30
NMC				5	6		2000	2	15		
MDL	5	5	0,6	0,6	0,6	0,6	1,8	0,4	0,8	2	0,4

Meta del Nivel Máximo del Contaminante (MNMC)

Nivel Máximo del Contaminante (NMC)

Límite de detección del método (MDL)

Los resultados muestran también que el fosfoyeso puede tener un efecto indirecto en otros analitos que no son aportados directamente por la enmienda. Es el caso del grupo Fe, Co, (Ni) y Sr, cuyo lixiviado se favorece a medio plazo con la aplicación reiterada de la enmienda.

En cuanto a la variación temporal de las concentraciones, en la primera campaña, excepto el B, Ba y Mo, los demás analitos muestran curvas de concentración decreciente con el tiempo (episodio de riego), que pudieran reflejar un efecto de dilución en el mayor caudal de drenaje registrado con el riego por surcos con respecto a los episodios de lluvia y riego por aspersión. En la segunda campaña el riego se aplica por aspersión, produciendo drenajes menores. En esta situación no se puede establecer ningún patrón de variación temporal de las concentraciones. En la tercera campaña no se han estudiado los episodios de lluvia, de modo que el drenaje disminuye a lo largo de la temporada de riego, como consecuencia del cierre progresivo de las grandes grietas que controlan el flujo preferencial. Se encuentra así un buen número de analitos que presentan concentraciones crecientes a medida que avanza la campaña. No se ajusta a este comportamiento el V, Ni ni el Mo. Para la mayoría de los analitos las concentraciones en aguas de drenaje están dominadas por el efecto de dilución de las concentraciones conforme aumenta el caudal instantáneo de drenaje, como se ilustra en la Fig. 4.31.

## 4.5. Análisis multielemental de fertilizantes por ICP-MS

Para la caracterización de los insumos se han realizado análisis por ICP-MS para la determinación de concentraciones de metales pesados en muestras de fertilizantes nitrogenados y fosfatados de uso común en la zona. Los resultados se muestran en la Tabla 4.29.

## 4.7 Conclusiones

- El análisis de los parámetros de interés agronómico en las muestras de suelo revelan que la humedad relativa crece con la profundidad, desde valores 13-15% en el horizonte 0-30 cm hasta alcanzar valores de 20-28% en el intervalo de 60-90 cm. El pH resulta bastante uniforme, con un valor medio de 8.4. La conduc-

tividad eléctrica crece con la profundidad, mostrando la influencia de la capa freática salina. El Na y el Mg muestran un fuerte incremento de su concentración con la profundidad, mientras que la concentración de K no muestra variaciones significativas.

- La aplicación de fosfoyeso supone un incremento significativo en la concentración de Ca en pasta saturada en el horizonte 0-30 cm del suelo. A profundidades mayores no se aprecian diferencias significativas entre las parcelas de fosfoyeso y las de control. En el ensayo, si bien el valor medio de la razón de absorción de Na en el horizonte 0-30 cm del suelo es menor en las parcelas tratadas que en las de control, la dispersión estadística no permite concluir diferencias significativas en las condiciones y rango temporal del ensayo. Tampoco se pueden determinar diferencias significativas en el P-Olsen.
- Los análisis de Na y Ca (por absorción atómica) en las muestras de aguas de drenaje, revelan que las pérdidas medias de Na fueron de  $400 \pm 50 \text{ kg ha}^{-1}$  y  $500 \pm 200 \text{ kg ha}^{-1}$  para las parcelas de control y las tratadas con fosfoyeso, respectivamente. Este resultado viene a cuestionar la eficacia, en las condiciones de los suelos y de manejo actuales (particularmente del actual manejo del agua), del fosfoyeso como enmienda cálcica que reemplace eficazmente al Na del complejo de cambio en el suelo.
- La aplicación de fosfoyeso como enmienda se realiza sobre parcela roturada, aplicando inmediatamente después subsolado. En estas condiciones las medidas de exhalación de  $^{222}\text{Rn}$  (78 medidas en 4 campañas) arrojan valores medios algo superiores en las subparcelas tratadas (promedios anuales de  $34 \text{ Bq h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  en las tratadas frente a  $24 \text{ Bq h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  en las de control), pero con mayor dispersión en los valores, y sin que se puedan concluir diferencias estadísticamente significativas en las condiciones del ensayo. La exhalación disminuye en todas las parcelas tras el subsolado. En cualquier caso, las mayores tasas encontradas ( $55 \pm 19 \text{ Bq h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ , en septiembre, antes de la aplicación) no superan los valores típicos de referencia para suelos (entre 40 y  $200 \text{ Bq h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  según Dueñas *et al.*, 1997).
- Los análisis de las muestras de suelos por espectrometría gamma (40 muestras analizadas)



y por métodos radioquímicos (36 muestras con determinaciones independientes de isótopos de uranio y de  $^{210}\text{Po}$ ) reflejan un enriquecimiento (con respecto a capas más profundas del suelo) en la capa arable (0-30 cm) de las concentraciones de  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Po}$ , isótopos de uranio y, presumiblemente,  $^{210}\text{Pb}$ , como consecuencia de las aplicaciones históricas de fosfoyeso. Las actividades de  $^{226}\text{Ra}$  y  $^{210}\text{Po}$  son tres veces mayores que las de  $^{238}\text{U}$  en la capa arable, lo que denota claramente el efecto del fosfoyeso (nótese que el uranio y sus descendientes están en equilibrio secular en la roca fosfatada, pero que alrededor del 85% del uranio se separa con el ácido fosfórico, mientras que alrededor del 90% del  $^{226}\text{Ra}$  permanece en el fosfoyeso).

- El estudio de las razones isotópicas en las capas más profundas del suelo (30-90 cm) indica que los anteriores elementos, aportados por la enmienda, también alcanzan esta zona del suelo. El conjunto de los datos es congruente con concentraciones autóctonas de  $^{238}\text{U}$  y sus descendientes alrededor de los  $9 \text{ Bq kg}^{-1}$ , siendo las concentraciones totales medidas el resultado de la superposición del aporte de una aplicación histórica acumulada de fosfoyeso equivalente a unas 15 enmiendas como las del presente ensayo (en consonancia con los tratamientos bianuales habituales en la zona). Este aporte, más concentrado en la capa arable, alcanza también a las capas más profundas.
- Si bien el efecto del fosfoyeso resulta reconocible en las concentraciones de radionúclidos, los valores actuales de éstas están dentro de la zona media-baja de los valores medioambientales de referencia. Se obtienen así concentraciones medias en la capa arable de las parcelas tratadas con fosfoyeso de  $39 \text{ Bq kg}^{-1}$  para el  $^{226}\text{Ra}$ ,  $31 \text{ Bq kg}^{-1}$  para  $^{210}\text{Po}$  y  $12 \text{ Bq kg}^{-1}$  para  $^{238}\text{U}$ , siendo los valores medioambientales de hasta  $70 \text{ Bq kg}^{-1}$ , con valores más frecuentes entre 20 y  $40 \text{ Bq kg}^{-1}$ .
- Los análisis de metales pesados en las muestras del suelo revelan una situación similar para el Cd, con concentraciones en la capa arable de 0.2 ppm, casi el doble de las encontradas en capas más profundas. Aunque el Cd también se aporta con el fertilizante fosfatado, el aporte asociado a la enmienda de fosfoyeso es un orden de magnitud superior.
- En cuanto a la distribución en profundidad, los analitos (al margen del Cd y U ya comentados) muestran una distribución uniforme, excepto el Sr y el Ni que muestran una tendencia decreciente con la profundidad, el primero, y creciente el último.
- En cuanto a los niveles de concentraciones para aquellos analitos analizados y para los que hay establecidos valores umbrales para declarar un suelo agrícola contaminado, los niveles medidos de Pb, Zn, Cu, Cd, Tl y Co son un orden de magnitud inferiores dichos niveles máximos. Los niveles de As, Cr y Ni son unas 5 veces menores, y los de V inferiores en un factor 2.
- Tomando la referencia más conservadora del PNEC para el Cd, establecida en 1 ppm, los valores actuales, de 0.2 ppm quedan por debajo de dicho límite.
- Se ha puesto a punto un dispositivo de monitorización de los caudales de drenaje, de invención propia, basado en el principio de aforo por vertedero de ranura (practicada en tubo en U), con lectura de niveles de lámina libre de agua por medio de sensor de ultrasonidos. Se han fabricado 6 dispositivos que, tras ser calibrados en laboratorio, han permitido monitorizar los episodios de riego de algodón (2005) en las 6 parcelas de interés (control y tratadas con fosfoyeso).
- El Cd, presente en el fosfoyeso en concentraciones unas diez veces superiores a las del suelo, no aparece en las aguas de drenaje (MDL 0.2- 0.4 ppb).
- Las concentraciones de metales disueltos en las aguas de drenaje son relativamente bajas, estando incluso en la mayoría de los casos dentro de los estándares que la normativa USEPA establece para aguas potables.
- Dentro de la variabilidad que muestran los datos, no puede observarse un efecto claro del fosfoyeso en el incremento de las concentraciones de los analitos estudiados en las campañas de 2003 y 2004. En la campaña de 2005 se pueden apreciar incrementos muy ligeros en las concentraciones de Fe, Co, Ni, Sr y U en las subparcelas con tratamiento de fosfoyeso.
- En la situación actual las concentraciones de isótopos de uranio en las aguas de drenaje, si

Tabla 4.29.  
Concentración (mg kg<sup>-1</sup> sobre materia seca) de elementos en los fertilizantes aplicados

Elemento	Fertilizantes		
	NO <sub>3</sub> NH <sup>4+</sup> *	NPK**	Rango Normal <sup>a</sup>
Be	ND	0,99	
B	7,59	55	
Al	436	6133	
Ti	6,59	20	
V	0,38	136	
Cr	3,72	146	66-245
Co	0,35	2,00	1-12
Ni	0,38	3,03	7-34
Cu	ND	18	1-300
Zn	3,41	1578	1-1450
As	0,15	7,46	2-1200
Se	ND	0,87	0,5
Sr	4,69	29	
Mo	ND	2,07	0,1-60
Ag	ND	0,17	
Cd	0,01	6,29	0,05-190
Cs	0,07	0,78	
Ba	1,05	28	
Tl	ND	0,10	
Pb	0,21	4,66	7-225
Th	0,31	2,40	
U	0,05	93	

\* 33,5 % N; \*\* 8-24-8. ND: no detectado

<sup>a</sup>Alloway, 1995; Ross, 1996


bien no representan ninguna preocupación desde el punto de vista medioambiental, si son superiores a las que pueden encontrarse en la mayoría de sistemas acuáticos naturales no perturbados. L

- Las concentraciones de  $^{226}\text{Ra}$  medidas en las aguas de drenaje de 2005, no permiten determinar diferencias significativas entre las sub-


parcelas tratadas y las de control, y los niveles medios, de unos 4 mBq/L se corresponden con los de aguas naturales no contaminadas.

- Para la mayoría de los analitos las concentraciones en aguas de drenaje están dominadas por el efecto de dilución de las concentraciones conforme aumenta el caudal instantáneo de drenaje.





5. ACTIVIDAD 5  
Transferencia a planta  
de metales pesados  
y radionúclidos  
asociados  
a la aplicación  
del fosfoyeso



5. ACTIVIDAD 5. Transferencia a planta de metales pesados y radionúclidos asociados a la aplicación del fosfoyeso

## 5.1. Ensayos en microparcels. Diseño experimental

Para el estudio de la transferencia de metales pesados y radionúclidos a plantas, se han iniciado estudios en macetas (microparcels) en condiciones controladas de invernadero. Como cultivo se ha usado tomate industrial, cultivo ampliamente utilizado actualmente por los agricultores de la zona de marismas. A estas macetas se les han aplicado diferentes dosis de fosfoyesos, con el fin de estudiar el efecto de transferencia de los elementos anteriormente comentados a plantas de tomate como consecuencia de esta enmienda.

El diseño del ensayo se ha basado es el siguiente:

- ❑ Cultivo: tomate industrial.
- ❑ Recipientes: macetas de 5 y 15 L. Se utilizan dos tamaños con el fin de realizar dos recogidas de plantas a lo largo del ensayo. Las plantas de las macetas más pequeñas se recogen tras aproximadamente 1,5-2 meses desde el inicio del cultivo (es decir, antes del inicio de la aparición de frutos), y las plantas de las macetas más grandes se dejan más tiempo hasta la obtención de cosecha (frutos).
- ❑ Sustrato: 2/3 volumen suelo de marisma y 1/3 perlita.
- ❑ Tratamientos: Se utilizaron tres tratamientos distintos (T1 a T3), correspondientes a dosis crecientes de fosfoyesos: T1, que corresponde a dosis normal de aplicación anual (20 TM/ha); T2, el triple de la dosis normal y T3, correspondiente a diez veces la dosis normal, además de un cultivo de control (C). La aplicación de altas proporciones de fosfoyeso tiene el objetivo de estudiar el efecto acumulado de la aplicación de la enmienda durante varios años.
- ❑ Repeticiones: 12 plantas por tratamiento y tipo de maceta.
- ❑ Total de plantas: 96 plantas. Fecha plantación: 25 de febrero de 2005.
- ❑ Fecha de recogida: 18 de abril de 2005 (macetas de 5 L) y 15 de junio de 2005 (macetas de 15 L)

Evidentemente, la utilización de distintas dosis de fosfoyeso a modo de enmienda implica la adición de masas crecientes de  $^{238}\text{U}$  y Cd, como se describe en

la [sección 5.3](#). Para algunas de las plantas se ha estudiado el efecto una variable adicional: Al suelo se le ha añadido un conjunto de elementos trazadores (Tl, Ag, Sb, Se, Cd, Mo) en concentraciones suficientemente altas como para incrementar su nivel en suelo de forma representativa. De esta forma se pretende evaluar su transferencia a plantas y su capacidad de adsorción en suelos (para este último factor se mide su concentración en aguas de drenaje de dichas macetas). Las masas añadidas de estos elementos, junto con la masa total típica disponible en las macetas sin trazar se presentan en la [Tabla 5.1](#).

Durante el cultivo se realizan medidas de crecimiento a través del control del número de hojas, altura de plantas, número de flores y frutos. Al finalizar el ensayo se realizan medidas de peso fresco y peso seco de la planta y de frutos, a fin de observar el efecto de las diferentes dosis de fosfoyeso sobre el crecimiento de la planta. Asimismo, se realiza el análisis de muestras vegetales para la determinación de cada uno de los diferentes metales pesados y radionúclidos transferidos en los diferentes compartimentos asociados a la planta que se han considerado en el experimento, tal como se resume en la [Figura 5.1](#). El experimento comprende un total de 608 muestras donde han sido analizados 21 elementos diferentes sobre un total de 64 muestras de suelos, 96 muestras de plantas, 48 muestras de frutos y 400 muestras de aguas de drenaje.

## 5.2. Efectos agronómicos del fosfoyeso en los ensayos con microparcels

Como se describió anteriormente, se realizó el control de los parámetros que describen el crecimiento de la planta tras dos meses de cultivo, cuando los frutos aún eran pequeños. Los resultados obtenidos se muestran en la [Tabla 5.2](#). En dicho estudio no se observaron diferencias significativas en los parámetros medidos entre los 4 tratamientos estudiados. Solamente se puede señalar un cierto incremento en la producción de biomasa en el tratamiento T3, que bien podría deberse a un efecto "starter" asociado a una mayor disponibilidad de nutrientes en suelo, principalmente fósforo, como consecuencia de la presencia de fosfoyeso en suelo.

Tras el control realizado cuatro meses después del cultivo, pudo apreciarse ([Table 5.3](#)) una diferencia significativa entre los resultados obtenidos con el

Tabla 5.1.  
 Cantidades insertadas con el trazado para cada tipo de macetas y proporción introducida respecto a la existente en el suelo (determinado en los análisis de suelos de control por ICP-MS reportados en el informe de mayo de 2005).

	5L (mg)	Inventario (mg)	15L (mg)	Inventario (mg)
Tl	4	0.62	10	1.86
Ag	4	0.18	10	0.55
Sb	4	0.33	10	0.99
Se	5	N.M.	12.5	N.M.
Cd	4	0.88	10	2.64

tratamiento T3 y los obtenidos con los otros tres, muy similares entre sí. En concreto, puede constatar un aumento en el número de frutos obtenidos. La alta dosis de fosfoyeso en suelo en el T3 favoreció, respecto al tratamiento de control, el crecimiento de hojas y el número de frutos, así como la acumulación de materia seca en la planta, tanto de la parte no generativa (hojas + ramas) como de la

parte generativa (frutos). Asimismo, dicho tratamiento dio lugar a un incremento del volumen de agua consumida por las plantas, reduciéndose de esta forma el volumen de agua drenada por las macetas. Este efecto podría asociarse a una posible mejora en la estructura de dicho suelo, más que a cambios significativos en la química del sistema. A partir de estos datos se determinaron los valores de

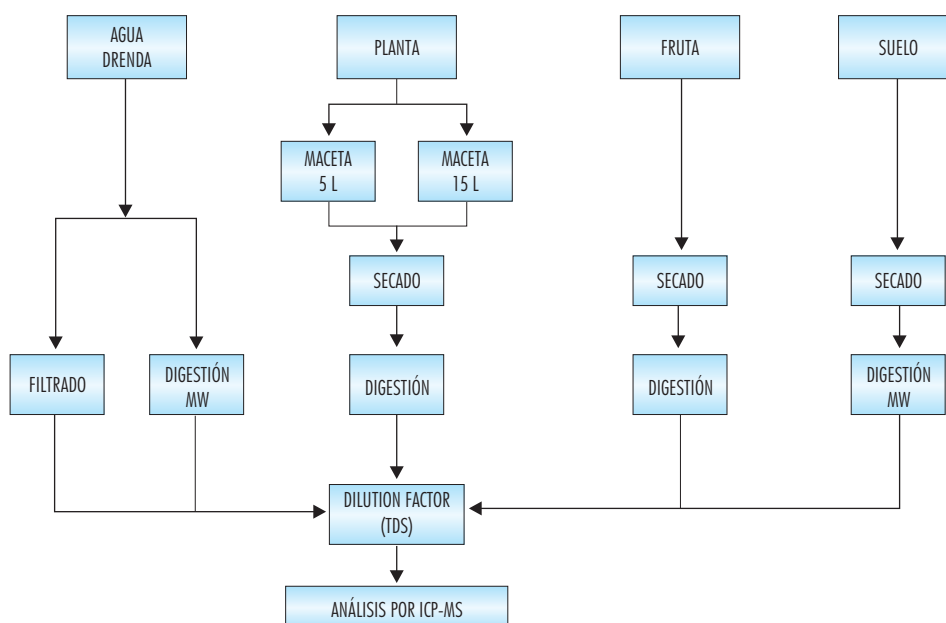


Figura 5.1. Esquema que ilustra el distinto tipo de muestras seleccionadas, así como el tratamiento realizado a las mismas.



Tabla 5.2.

Efecto de la dosis de fosfoyeso en suelo sobre la acumulación de biomasa vegetal y de frutos, contenido hídrico planta y volumen de agua consumida y drenada, en plantas de tomate cultivadas en macetas de 5 L (2/3 v/v suelo marisma y 1/3 perlita) en condiciones controladas (Fecha plantación: 25/2, y fecha recogida: 18/4). Los datos corresponden a la media de 12 repeticiones  $\pm$  error estándar.

	C	T1	T2	T3
Peso fresco planta total (g)	52.81 $\pm$ 2.10	47.51 $\pm$ 2.07	52.46 $\pm$ 2.29	64.38 $\pm$ 3.09
Peso fresco frutos (g)	13.00 $\pm$ 1.35	10.85 $\pm$ 1.67	15.33 $\pm$ 1.42	15.79 $\pm$ 1.99
Peso seco planta total (g)	9.44 $\pm$ 0.32	7.97 $\pm$ 0.33	8.85 $\pm$ 0.40	12.07 $\pm$ 0.43
Contenido hídrico planta (%)	82.05 $\pm$ 0.33	83.20 $\pm$ 0.23	83.02 $\pm$ 0.51	81.12 $\pm$ 0.41
Volumen agua consumida (L)-3plantas	21.831 $\pm$ 0.143	21.506 $\pm$ 0.126	21.430 $\pm$ 0.092	21.763 $\pm$ 0.254
Volumen agua drenada (L)-3plantas	0.819 $\pm$ 0.143	1.144 $\pm$ 0.126	1.220 $\pm$ 0.092	0.887 $\pm$ 0.254

eficiencia en el uso del agua en los diferentes tratamientos, referidos tanto a materia fresca como a materia seca. En este último caso, se observó que el tratamiento T3 era el más eficiente.

La conclusión más inmediata que se puede obtener de estos resultados es que la presencia de fosfoyeso en el suelo, incluso en cantidades relativamente elevadas, no afecta negativamente al crecimiento de las plantas ni a la producción de frutos, e incluso, bajo determinadas condiciones, se observa un efecto favorable.

### 5.3. Análisis de radionúclidos y metales pesados en suelos

Como se comentó anteriormente, puede hacerse una discriminación clara entre elementos considerados en este estudio. Pueden considerarse, en primer lugar, elementos tales como el U y el Cd, presentes tanto en el suelo del sustrato de la maceta como en el fosfoyeso añadido como enmienda. En segundo lugar, pueden distinguirse los elementos añadidos en la disolución de elementos trazadores comentada en el apartado 5.1. (Tl, Ag, Sb, Se, Cd, Mo). Finalmente, se ha estudiado el comportamiento de otros elementos que ni estaban presentes en cantidades significativas en el fosfoyeso ni se han añadi-

do como trazadores. El comportamiento obtenido con los distintos tratamientos para cada uno de estos grupos se presenta a lo largo de los apartados siguientes.

#### 5.3.1. Elementos aportados por el fosfoyeso.

Las masas totales de U y Cd añadidas al suelo de la maceta por tratamiento con fosfoyeso se muestran en la [Tabla 5.4](#), mientras que las concentraciones medidas en los suelos de las macetas al final del experimento se resumen en las figuras [5.2](#) y [5.3](#).

Para el tratamiento T<sub>3</sub>, correspondiente a 600 g de fosfoyeso aplicado, se aprecia un incremento significativo de las concentraciones en suelo respecto a las obtenidas para el tratamiento de control. No puede, sin embargo, extraerse la misma conclusión en el caso de los tratamientos T<sub>2</sub> y T<sub>1</sub>, dado que existe solapamiento entre los intervalos de incertidumbre de los correspondientes promedios. Es de esperar que exista una diferencia notable entre los tratamientos C y T<sub>3</sub>, dado que las masas de cadmio y uranio agregadas por el fosfoyeso suponen un aporte adicional del 60 % y el 61 %, respectivamente, respecto al inventario correspondiente al propio suelo. Teniendo en cuenta que las cantida-

Tabla 5.3.

Efecto de la dosis de fosfoyeso en suelo sobre la acumulación de biomasa vegetal y de frutos, contenido hídrico hojas y frutos, volumen de agua consumida y drenada y parámetros de eficiencia en el uso del agua, en plantas de tomate cultivadas en macetas de 15 L (2/3 v/v suelo marisma y 1/3 perlita) en condiciones controladas (Fecha plantación: 25/2, y fecha recogida: 15/6). Los datos corresponden a la media de 12 repeticiones  $\pm$  error estándar. Las letras diferentes entre paréntesis muestran diferencias significativas entre tratamientos para cada uno de los parámetros estudiados

	C	T1	T2	T3
Peso fresco hojas + ramas (g)	226.58 $\pm$ 3.57 (b)	226.91 $\pm$ 6.64 (b)	214.24 $\pm$ 12.10 (b)	256.46 $\pm$ 7.09 (a)
Peso fresco frutos (g)	649.69 $\pm$ 16.90 (a)	634.68 $\pm$ 28.91(ab)	601.36 $\pm$ 25.08 (b)	649.47 $\pm$ 14.20 (a)
Peso fresco total planta (g)	876.27 $\pm$ 18.11 (a)	861.59 $\pm$ 33.85 (ab)	815.61 $\pm$ 32.79 (b)	905.93 $\pm$ 18.19 (a)
Peso seco hojas + ramas (g)	49.06 $\pm$ 0.87 (b)	51.20 $\pm$ 1.70 (b)	48.60 $\pm$ 2.16 (b)	58.84 $\pm$ 1.39 (a)
Peso seco frutos (g)	89.51 $\pm$ 1.51 (b)	88.51 $\pm$ 2.33 (b)	86.66 $\pm$ 2.22 (b)	94.48 $\pm$ 1.29 (a)
Peso seco total planta (g)	138.57 $\pm$ 1.92 (b)	139.71 $\pm$ 3.59 (b)	135.26 $\pm$ 3.71 (b)	153.31 $\pm$ 2.19 (a)
Contenido hídrico hojas + ramas (%)	78.34 $\pm$ 0.20 (a)	77.45 $\pm$ 0.29 (b)	77.10 $\pm$ 0.45 (b)	77.02 $\pm$ 0.21 (b)
Contenido hídrico frutos (%)	86.18 $\pm$ 0.22 (a)	85.80 $\pm$ 0.33 (ab)	85.46 $\pm$ 0.29 (b)	85.42 $\pm$ 0.17 (b)
Número frutos recogidos	27.3 $\pm$ 1.0 (c)	27.3 $\pm$ 1.1 (c)	31.2 $\pm$ 2.1 (b)	37.6 $\pm$ 2.2 (a)
Porcentaje frutos rojos recogidos (%)	64.9 $\pm$ 1.9 (a)	63.5 $\pm$ 2.3 (a)	62.7 $\pm$ 2.3 (ab)	58.1 $\pm$ 2.4 (b)
Volumen agua consumida (L)	51.892 $\pm$ 0.109 (b)	51.058 $\pm$ 0.303 (c)	51.292 $\pm$ 0.231(c)	52.957 $\pm$ 0.180 (a)
Volumen agua drenada (L)	2.658 $\pm$ 0.109 (b)	3.492 $\pm$ 0.303 (a)	3.258 $\pm$ 0.231 (a)	1.593 $\pm$ 0.180 (c)
Eficiencia uso del agua (g PF planta/ L agua consumida)	16.665 $\pm$ 0.587 (a)	15.793 $\pm$ 0.892 (ab)	14.723 $\pm$ 0.689 (b)	16.907 $\pm$ 0.442 (a)
Eficiencia uso del agua (g PS planta/ L agua consumida)	2.674 $\pm$ 0.056 (b)	2.628 $\pm$ 0.089 (bc)	2.497 $\pm$ 0.061 (c)	2.882 $\pm$ 0.040 (a)

des suplementarias de cadmio y uranio introducidas por el fosfoyeso en estos tratamientos son aproximadamente del 5 % para el T<sub>1</sub> y del 16 % para el T<sub>2</sub>, puede explicarse el hecho de que no se distinga efecto alguno en el suelo, pues dichas cantidades no son lo suficientemente altas como para que la estadística asociada a cada punto permita establecer una diferencia clara entre estos tratamientos y el de control.

### 5.3.2. Elementos añadidos en la disolución trazadora.

El ensayo de trazado ha sido realizado en el 50 % de las macetas que constituyen el experimento. Consistió en añadirle a dichas muestras una disolución ácida diluida con agua desionizada hasta 1000 mL, con 10 mg de molibdeno, cadmio, plata

Tabla 5.4.

Masas totales de cadmio y uranio tanto en el suelo como en el fosfoyeso (FY) introducido en las macetas de 15 L (con 12 kg de suelo de control), calculadas a partir de la caracterización del fosfoyeso.

FY aplicado (g)	0	60	180	600
Cd Suelo (mg)	2.28	2.28	2.28	2.28
Cd FY (mg)	0.0	0.13	0.38	1.28
U Suelo (mg)	16.8	16.8	16.8	16.8
U FY (mg)	0.0	0.9	2.8	9.5

y talio, y 12,5 mg de selenio. Los resultados obtenidos en suelos trazados se muestran en la [tabla 5.5](#) y en suelos no trazados en la [tabla 5.6](#).

En la [Tabla 5.5](#) puede apreciarse claramente una alta heterogeneidad de los resultados, lo que parece indicar dos cosas: en primer lugar, que el proceso de trazado no ha distribuido uniformemente la solución trazadora sobre todo el volumen del suelo

y, en segundo lugar, que la combinación entre el proceso de homogeneización seguido y el tamaño de la alícuota de mezcla utilizada para el análisis (0.2 g) no ha generado una muestra lo suficientemente representativa de la misma, dado que eran de esperar resultados bastante más homogéneos.

Sin embargo, los resultados sí nos permiten realizar un estudio puntual (muestra a muestra), en aquellas

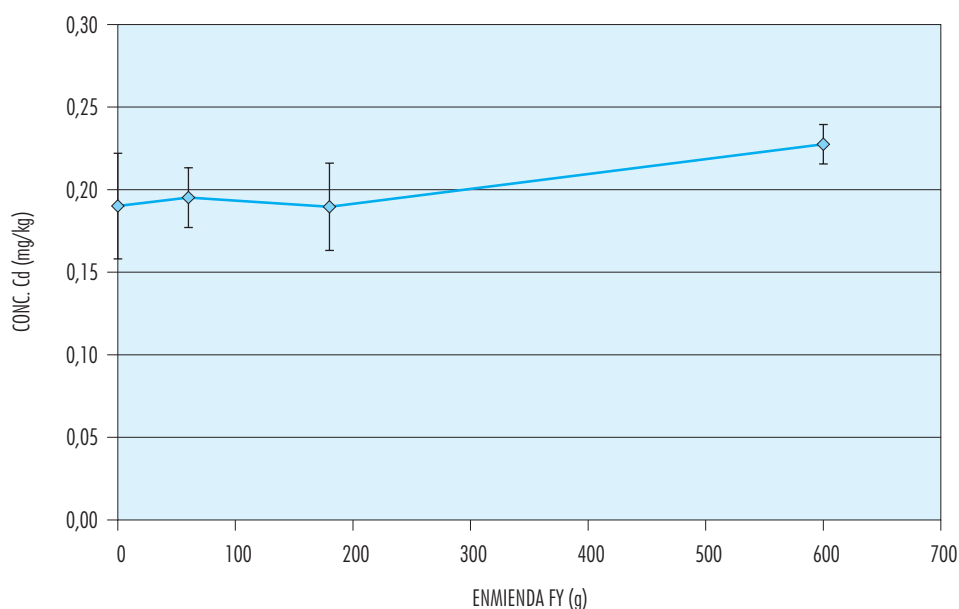


Figura 5.2. Concentraciones de cadmio medidas en suelos al final del ensayo. Cada uno de los puntos representados en las gráficas se corresponde con el valor medio de cuatro muestras de suelo -cuatro macetas diferentes- por cada tratamiento, mostrando las barras de error la desviación típica asociada.

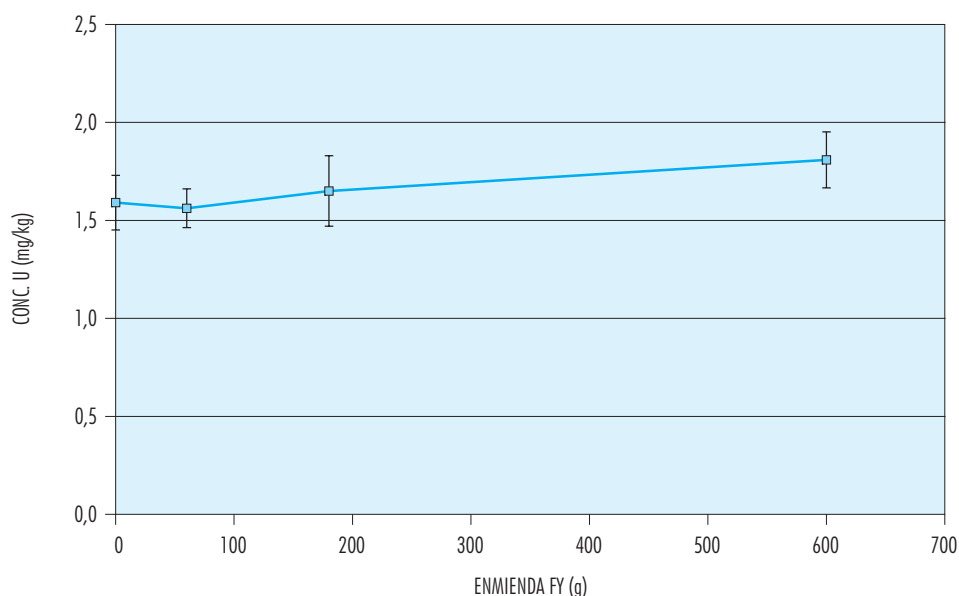


Figura 5.3. Concentraciones de uranio medidas en suelos al final del ensayo. (cada uno de los puntos representados en las gráficas se corresponde con el valor medio de cuatro muestras de suelo -cuatro macetas diferentes- por cada tratamiento, mostrando las barras de error la desviación típica asociada).

en las cuales sí se han obtenido resultados positivos en la detección de cantidades trazadas. Las muestras que permiten este estudio puntual son las codificadas como  $C_{2m}$ ,  $T_{14m}$ ,  $T_{22m}$  y  $T_{32m}$ .

Para dichas muestras puntuales, los resultados obtenidos han sido normalizados respecto a la concentración del selenio (Tabla 5.7). La selección de este elemento como el de normalización se ha basado en su comportamiento intermedio entre los del resto de los elementos aquí mencionados, desde el punto de vista de su grado de fijación al suelo. Antes de la normalización, se realiza la corrección de las concentraciones respecto a la concentración media de los suelos no trazados (valores negativos).

En una primera observación se discernen tres grupos de comportamiento. Por un lado, para el grupo formado por el cadmio, plata y talio, se observa que su fijación al suelo (indicada por la concentración en el suelo) es superior a la del selenio en aproximadamente un 40 %, destacando el talio con una fijación superior en un 65 %. Por otro lado, el molibdeno no se fija en el suelo pues el resultado

(de incremento de concentración normalizada en el suelo) es prácticamente nulo. Este hecho podría estar indicando que pudiera encontrarse en forma aniónica, lo que facilitaría tanto su absorción por parte de la planta y el fruto como la evacuación a través de los lixiviados. Por último, como se comentó anteriormente, el selenio tiene un comportamiento intermedio entre el grupo del cadmio, plata y talio, y el molibdeno.

### 5.3.3. Elementos no relevantes en el fosfoyeso y no añadidos como trazadores en suelos.

Las concentraciones medias de estos elementos en suelo para los distintos tratamientos se muestran en la tabla 5.8. Estos valores son el resultado del análisis de ocho muestras independientes, procedentes de diferentes macetas con el mismo tratamiento. Como se observa en dicha tabla, la mayoría de los analitos muestran concentraciones independientes del tratamiento, como cabría esperar, puesto que

Tabla 5.5.  
Valores de concentración obtenidos mediante ICP-MS para algunas de las macetas trazadas

Muestra	Se (mg L <sup>-1</sup> )	Mo (mg L <sup>-1</sup> )	Ag (mg L <sup>-1</sup> )	Cd (mg L <sup>-1</sup> )	Tl (mg L <sup>-1</sup> )
C4M	1.33	1.58	0.15	0.19	0.45
C6M	2.75	0.69	3.19	3.20	3.61
C10M	1.58	2.71	0.18	0.29	0.36
C12M	4.12	0.77	3.26	3.84	3.77
T1. 2M	1.52	1.67	0.16	0.38	0.41
T1. 4 M	1.29	0.35	0.51	0.55	0.77
T1. 6M	2.05	0.78	0.84	1.03	1.14
T1.8M	3.18	0.69	2.75	2.69	3.61
T2 2M	1.13	0.67	0.18	0.42	0.40
T2 4M	2.28	0.48	0.95	0.99	1.35
T2.6M	1.30	0.44	0.67	0.72	0.85
T2 8M	0.97	0.51	0.15	0.28	0.32
T3. 8M	1.70	0.64	0.16	0.37	0.36
T3. 6M	2.14	0.60	1.71	1.48	1.97
T3. 10M	1.77	0.80	0.71	0.88	1.09

están presentes en el fosfoyeso en concentraciones similares o inferiores a la del suelo. Por lo tanto, la adición de fosfoyeso con concentraciones de estos elementos inferiores a las naturales del propio suelo, debería dar lugar a un efecto de dilución o reducción de la concentración resultante en la muestra. La máxima reducción de concentraciones se produciría en el tratamiento T3, si bien ésta es inferior al 5%. En analitos como el B y el Ti, el efecto producido por las enmiendas de fosfoyeso, es disminuir los valores medios de sus concentraciones. No obstante, la dispersión de los datos no permite concluir, desde un punto de vista estadístico, una disminución significativa de las concentraciones. Una eventual disminución de las concentraciones en suelo necesariamente implicaría una transferencia a planta y/o lixiviado importante, cuestión que se analizará más adelante.

#### 5.4. Radionúclidos y metales pesados en aguas de lixiviado

A lo largo de los distintos episodios de irrigación de las macetas (hasta un total de cinco, en el caso de las macetas de 5 L), se ha ido recogiendo el volumen drenado, con el fin de proceder a su análisis por ICP-MS. Para ello se ha realizado una separación entre la concentración de los elementos en disolución, tras una simple filtración y dilución, y los elementos contenidos en el volumen completo, tras digestión por microondas por aplicación del procedimiento estandarizado EPA 3005B. Este análisis se ha realizado para las muestras de control, tanto las trazadas como las no trazadas, así como para las muestras trazadas sometidas a los tratamientos T<sub>1</sub> y T<sub>3</sub>.

**Tabla 5.6.**  
Valores de concentración obtenidos mediante ICP-MS para algunas de las macetas no trazadas

Muestra	Se (mg L <sup>-1</sup> )	Mo (mg L <sup>-1</sup> )	Ag (mg L <sup>-1</sup> )	Cd (mg L <sup>-1</sup> )	Tl (mg L <sup>-1</sup> )
C1	0.96	1.29	0.14	0.16	0.35
C3	1.19	0.62	0.11	0.17	0.34
C7	0.71	0.39	0.12	0.23	0.26
C5	1.03	0.29	0.12	0.19	0.33
T1.1	1.37	1.01	0.15	0.19	0.37
T1.3	0.83	0.88	0.15	0.19	0.35
T1.5	1.16	0.39	0.13	0.17	0.25
T1.7	0.65	0.54	0.12	0.22	0.28
T2.5	0.94	0.41	0.10	0.18	0.24
T2.7	1.20	0.45	0.14	0.23	0.25
T2.9	0.86	0.38	0.10	0.17	0.20
T2.11	0.81	0.34	0.09	0.17	0.22
T3.1	1.36	1.13	0.12	0.24	0.27
T3.5	1.01	0.83	0.14	0.23	0.28
T3.11	0.92	0.60	0.13	0.22	0.37

**Tabla 5.7.**  
Valores normalizados del Mo, Ag, Cd y Tl con respecto a la concentración del Se en suelo del sustrato de las macetas.

FY (g)	Mo	Ag	Cd	Tl
0	0.048	1.244	1.446	1.369
60	-0.009	1.198	1.145	1.512
180	0.110	1.600	1.513	1.770
600	-0.479	1.523	1.426	1.978
V. medio	-0.1 ± 0.3	1.4 ± 0.2	1.38 ± 0.16	1.7 ± 0.3

Tabla 5.8.  
Valores medios y desviación estándar de los elementos no concentrados en el fosfoyeso y no utilizados en el trazado.

Enmienda FY (g)	Be (mg/kg)	B (mg/kg)	Al (mg/kg)x10 <sup>3</sup>	Ti (mg/kg)	V (mg/kg)	Cr (mg/kg)
0	1.76 ± 0.17	54 ± 8	39 ± 5	100 ± 50	67 ± 16	59 ± 5
60	1.74 ± 0.16	50 ± 10	39 ± 5	110 ± 70	67 ± 15	58 ± 7
180	1.53 ± 0.13	38 ± 11	32 ± 5	40 ± 30	47 ± 14	49 ± 6
600	1.64 ± 0.15	40 ± 10	35 ± 5	70 ± 60	55 ± 15	54 ± 6

Enmienda FY (g)	Mn (mg/kg)	Fe (mg/kg)x10 <sup>3</sup>	Co (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)
0	850 ± 50	32.3 ± 1.1	13.4 ± 0.6	34.4 ± 1.2	26.8 ± 0.9	72 ± 3
60	870 ± 110	33.0 ± 2.0	13.9 ± 1.6	34 ± 3	27.1 ± 1.9	72 ± 6
180	820 ± 60	30.3 ± 1.6	12.5 ± 0.4	31.0 ± 1.1	25.0 ± 1.0	65 ± 3
600	870 ± 60	31.3 ± 1.3	13.6 ± 0.4	33.5 ± 0.9	27.0 ± 0.7	73 ± 9

Enmienda FY (g)	As (mg/kg)	Sr (mg/kg)	Cs (mg/kg)	Ba (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Th (mg/kg)
0	10.6 ± 0.5	250 ± 20	5.7 ± 0.8	160 ± 30	33 ± 2	10.1 ± 0.6
60	10.7 ± 1.1	247 ± 19	5.6 ± 0.8	150 ± 30	31 ± 2	9.9 ± 0.4
180	9.9 ± 0.4	240 ± 10	4.5 ± 0.6	120 ± 20	28.4 ± 1.2	9.7 ± 0.2
600	10.60 ± 0.06	245 ± 8	4.9 ± 0.7	140 ± 20	30.6 ± 1.5	9.6 ± 0.2

#### 5.4.1. Cd y U en las aguas de lixiviado

El estudio realizado se ha centrado en primer lugar en los analitos <sup>238</sup>U y Cadmio, por ser las concentraciones de estos elementos en el fosfoyeso un orden de magnitud mayor que en los suelos de la zona (véase análisis por ICP-MS de las muestras de fosfoyeso y suelos presentados en esta memoria).

En las [figura 5.4](#) (a-b) se muestran las concentraciones y las masas totales de <sup>238</sup>U en el agua de drenaje, para los distintos tratamientos y riegos aplicados, correspondientes a los ensayos realizados con macetas pequeñas (5 L). Las [figuras 5.5](#) (a-b) muestran los resultados correspondientes al ensayo

realizado con las macetas grandes (15 L). Cabe indicar, en primer lugar que las cantidades lixiviadas por riego, del orden del  $\mu\text{g}$ , representan apenas el 0.1% de la cantidad disponible en maceta. Concretamente, los flujos medios en plantas pequeñas (3000 ng) representan menos del 1% del uranio añadido con el tratamiento T1 y el 0,06% de su inventario. El drenaje total en el período de cultivo seguido representa, respectivamente, el 5% y el 0,3% de la cantidad añadida con el tratamiento T1 y del inventario inicial del suelo. Por tanto, el peso relativo del lixiviado en el balance global del analito en el sistema suelo-agua-planta será muy pequeño. Por otra parte, las condiciones de drenaje en macetas no se corresponden con las condiciones reales

de campo, por lo que el interés del estudio que sigue se limita a identificar patrones de comportamiento que pudieran tener relevancia desde el punto de vista de la comprensión de la dinámica de estos elementos en el sistema agrícola.

Los resultados muestran que no hay un efecto claro de la dosis de fosfoyeso, ni en las concentraciones ni en las cantidades totales drenadas. Así, aunque en la mayoría de los casos los valores medios correspondientes a los tratamientos T1 y T2 se sitúan por encima de los de control, los valores de T3 son más bajos. Por otra parte, las incertidumbres asociadas a los datos no permiten una diferenciación significativa de los resultados obtenidos según los distintos tratamientos.

Las Figuras 5.6 a 5.9 muestran la situación correspondiente para el Cd. Se distingue aquí entre los dos volúmenes de maceta y entre el subconjunto trazado con la solución de metales pesados y el no trazado.

Los resultados de Cd en las macetas pequeñas no trazadas (y, por tanto, con el fosfoyeso como único factor de eventual variabilidad) no muestran ningún

efecto significativo de la dosis de fosfoyeso aplicada, tanto en las concentraciones, como en los flujos asociados al drenaje, siendo las concentraciones inferiores a 10 ppb en todos los casos, y con valores más frecuentes entre 2 y 4 ppb (véase Fig. 5.6a). Los niveles más altos se dan con el tratamiento T1. El mismo resultado se desprende de los datos de concentraciones y flujos asociados al drenaje en las macetas grandes sin trazar (Fig. 5.8). Aquí las concentraciones más frecuentes están en el rango 1-10 ppb, con tendencia a decrecer con el tiempo (posiblemente por el efecto acumulado del lavado).

En las macetas pequeñas trazadas con Cd (Fig. 5.7), las concentraciones en drenaje son un orden de magnitud mayores que en las plantas sin trazar, y se observa una clara tendencia a disminuir las concentraciones con el tiempo (efecto de lavado). No hay diferencias significativas entre los resultados obtenidos para las distintas dosis de fosfoyeso, aunque en todos los casos se sitúan por encima de los niveles en las macetas de control. Las mayores concentraciones aparecen con el tratamiento T1. Los flujos asociados al drenaje son también un orden

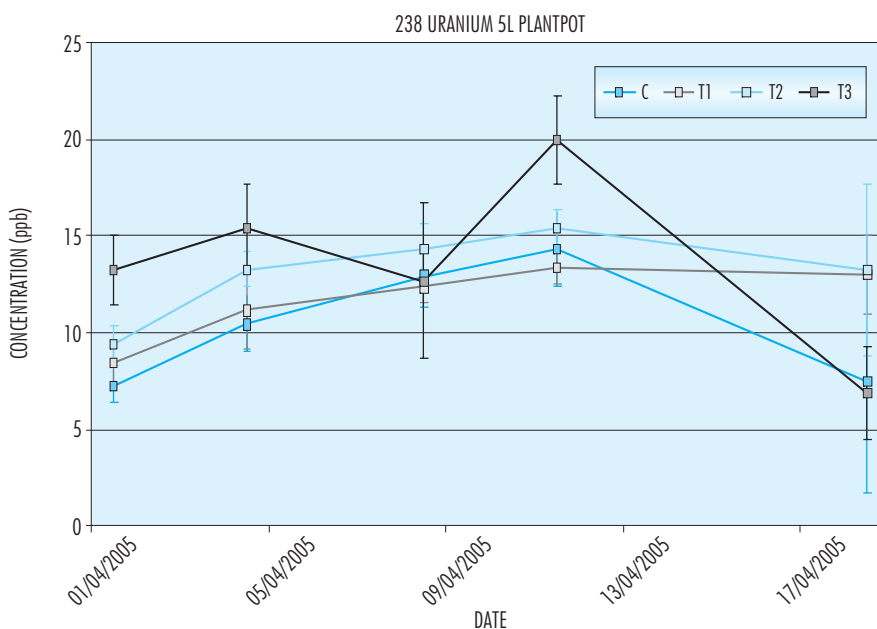


Figura 5.4.a. Concentración media de  $^{238}\text{U}$  lixiviado por cada tratamiento durante los riegos. Valores medios de las 4 medidas realizadas (cada una de ellas agrupa el drenaje de tres macetas).



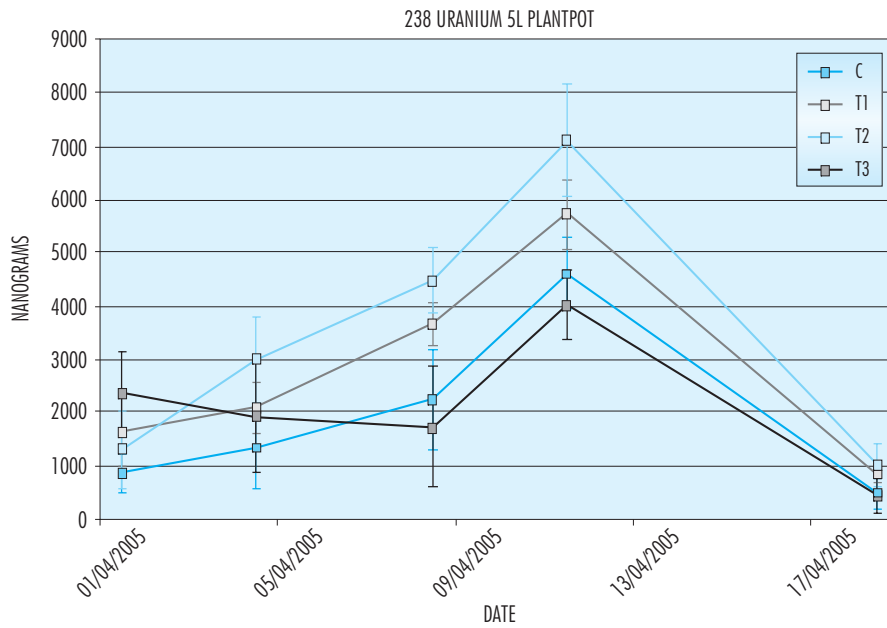


Figura 5.4.b. Masa media de  $^{238}\text{U}$  lixiviada por cada tratamiento durante los riegos. Valores medios de las 4 medidas realizadas (cada una de ellas agrupa el drenaje de tres macetas).

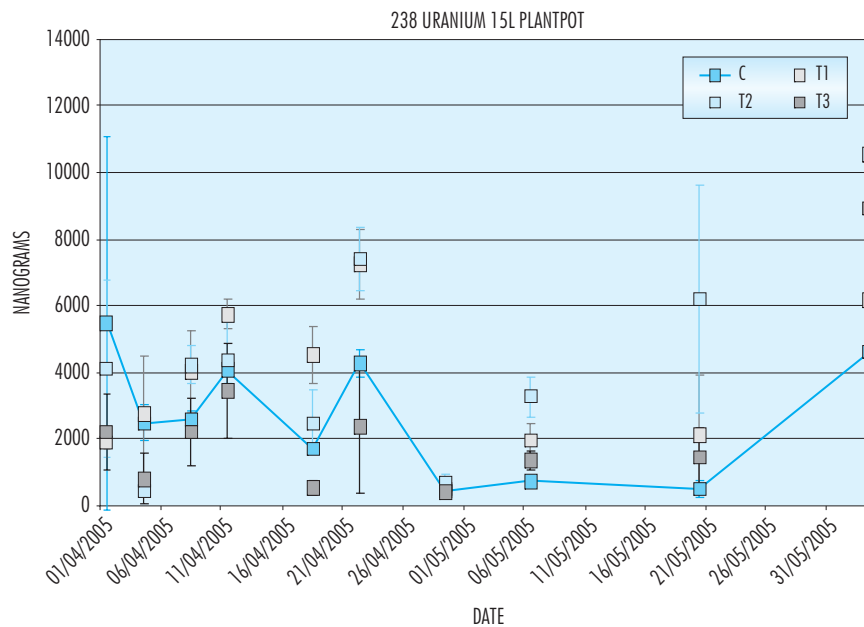


Figura 5.5.a. Concentración media de  $^{238}\text{U}$  lixiviado por cada tratamiento durante los riegos. Macetas grandes (15 L). Valores medios de las 3 medidas realizadas (dos de ellas agrupan el drenaje de tres macetas, y una tercera corresponde a una sola maceta).

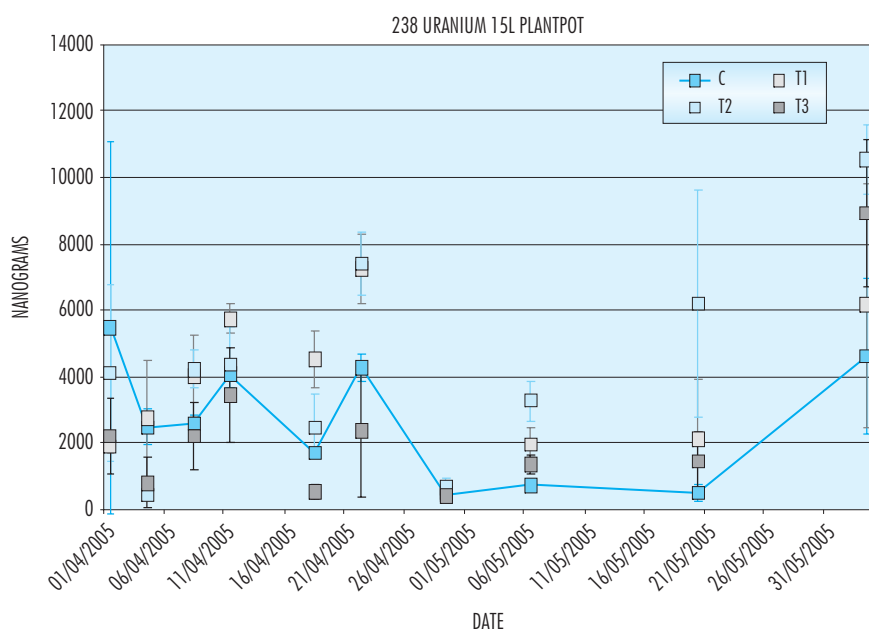


Figura 5.5.b. Masa media de  $^{238}\text{U}$  lixiviado por cada tratamiento durante los riegos. Macetas grandes (15 L). Valores medios de las 3 medidas realizadas (dos de ellas agrupan el drenaje de tres macetas, y una tercera corresponde a una sola maceta).

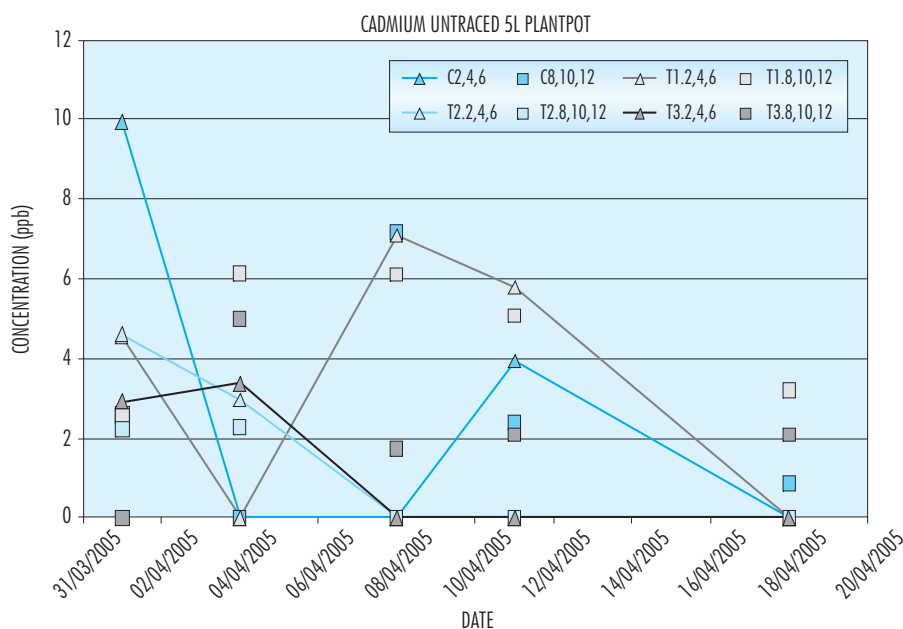


Figura 5.6.a. Concentración de Cd lixiviado por cada tratamiento durante los riegos. Macetas pequeñas (5 L) no trazadas. Valores medidos en muestras de que agrupan el drenaje de tres macetas (numeración que sigue a la identificación del tratamiento). Errores analíticos < 3%.

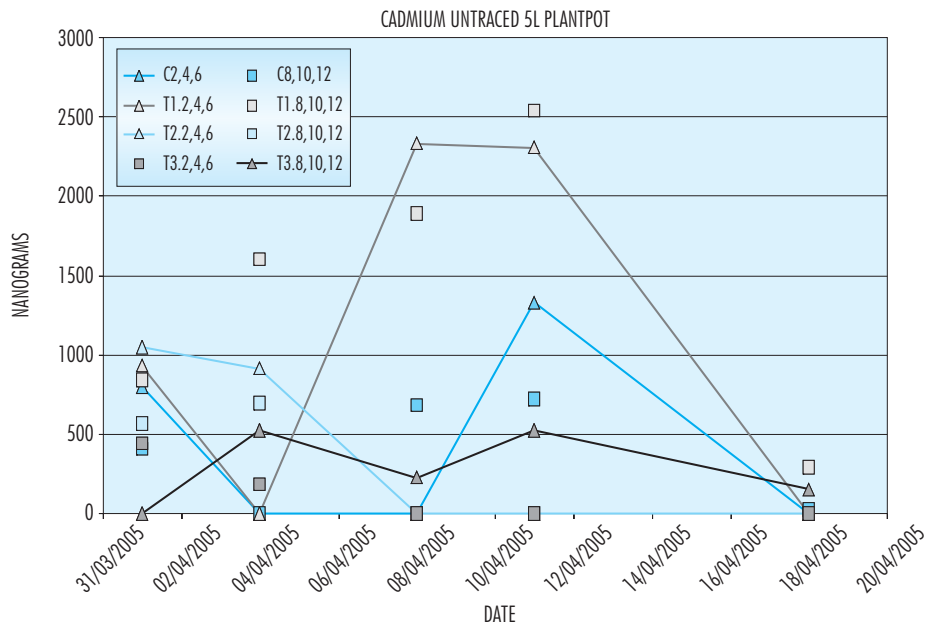


Figura 5.6b. Masa de Cd lixiviado por cada tratamiento durante los riegos. Macetas pequeñas (5 L) no trazadas. Valores medidos en muestras de que agrupan el drenaje de tres macetas (numeración que sigue a la identificación del tratamiento). Errores analíticos < 3%.

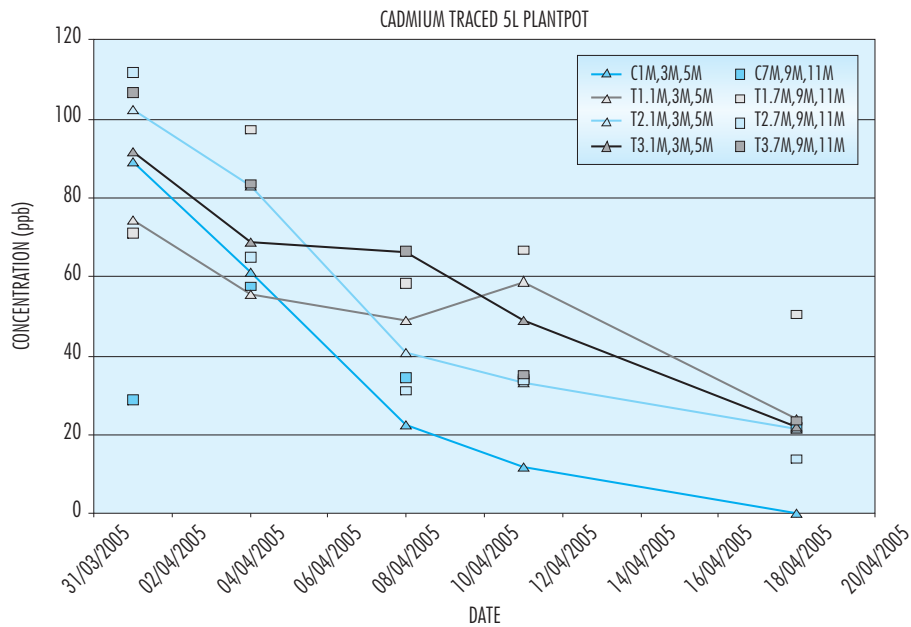


Figura 5.7.a. Concentración de Cd lixiviado por cada tratamiento durante los riegos. Macetas pequeñas (5 L) trazadas. Valores medidos en muestras de que agrupan el drenaje de tres macetas (numeración que sigue a la identificación del tratamiento). Errores analíticos < 3%.

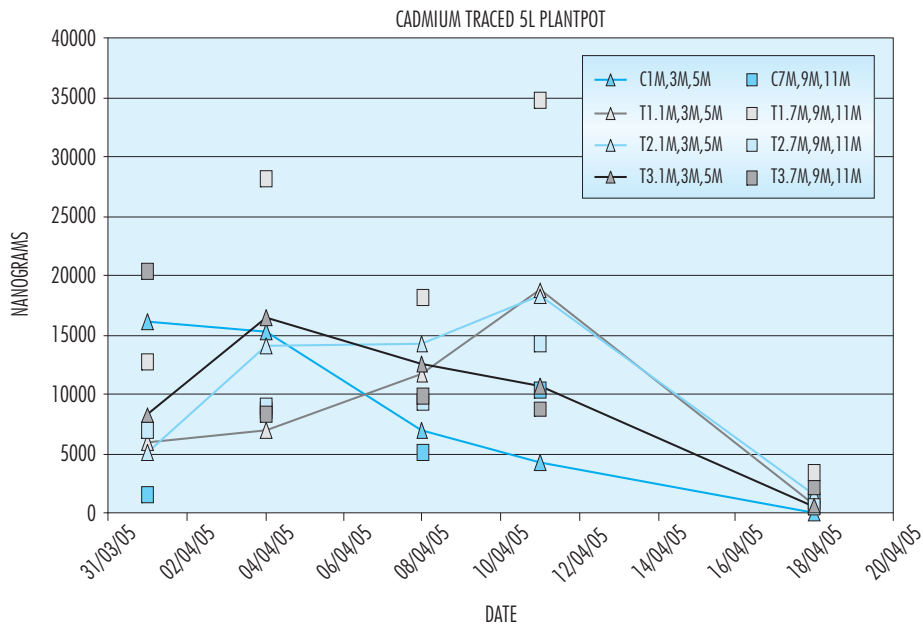


Figura 5.7.b. Masa de Cd lixiviado por cada tratamiento durante los riegos. Macetas pequeñas (5 L) trazadas. Valores medidos en muestras de que agrupan el drenaje de tres macetas (numeración que sigue a la identificación del tratamiento). Errores analíticos < 3%.

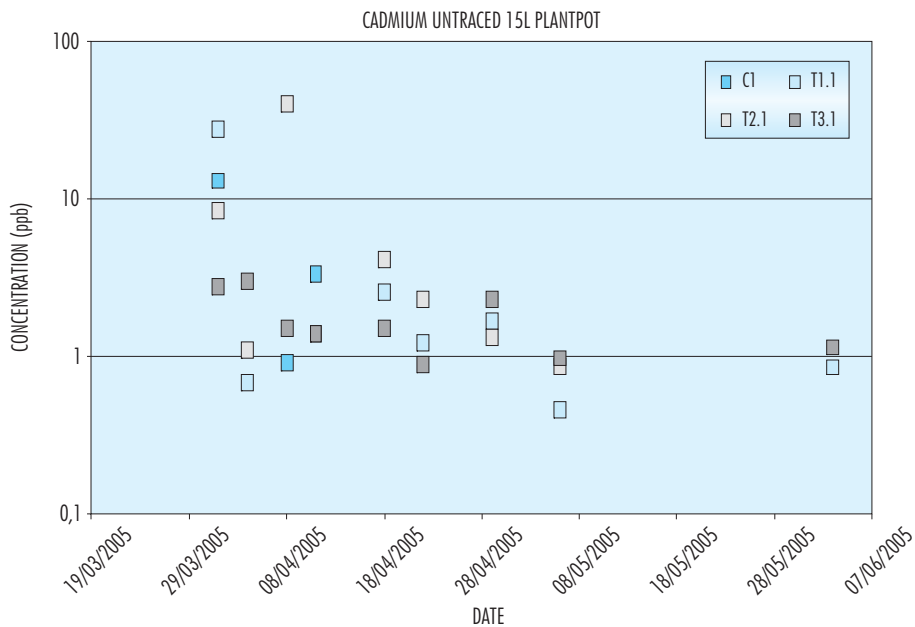


Figura 5.8.a. Concentración de Cd lixiviado por cada tratamiento durante los riegos. Macetas grandes (15 L) no trazadas. Valores medidos en muestras de drenaje de una maceta (numeración que sigue a la identificación del tratamiento). Errores analíticos < 3%.

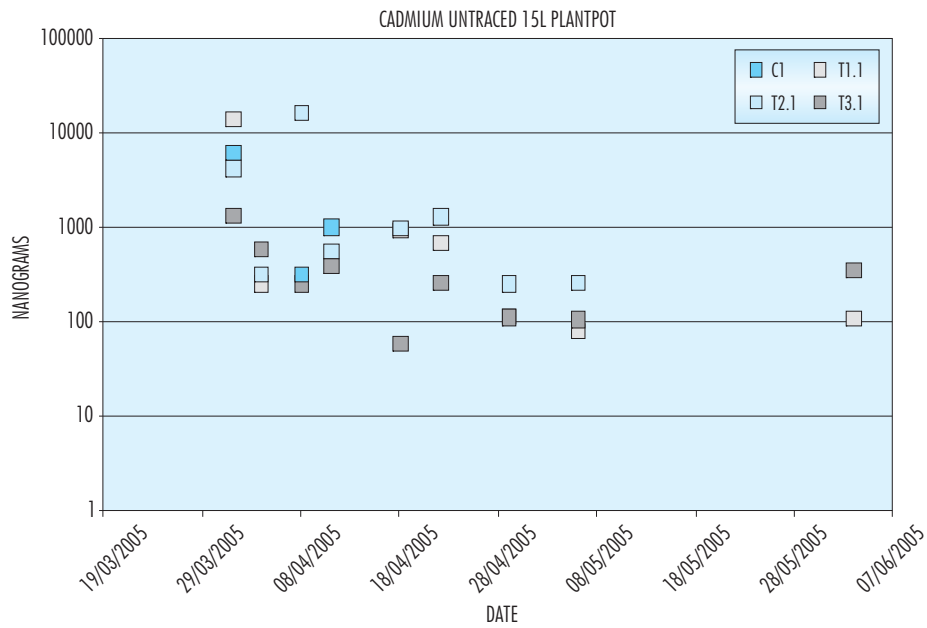


Figura 5.8.b. Masa de Cd lixiviado por cada tratamiento durante los riegos. Macetas grandes (15 L) no trazadas. Valores medidos en muestras drenaje de una maceta (numeración que sigue a la identificación del tratamiento). Errores analíticos < 3%.

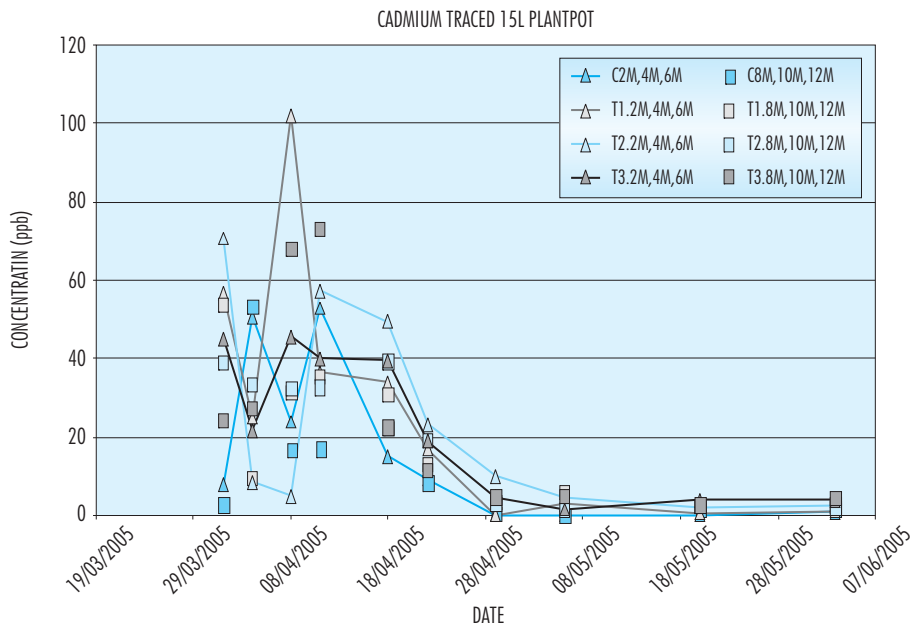


Figura 5.9.a. Concentración de Cd lixiviado por cada tratamiento durante los riegos. Macetas grandes (15 L) trazadas. Valores medidos en muestras de drenaje de tres macetas (numeración que sigue a la identificación del tratamiento). Errores analíticos < 3%.

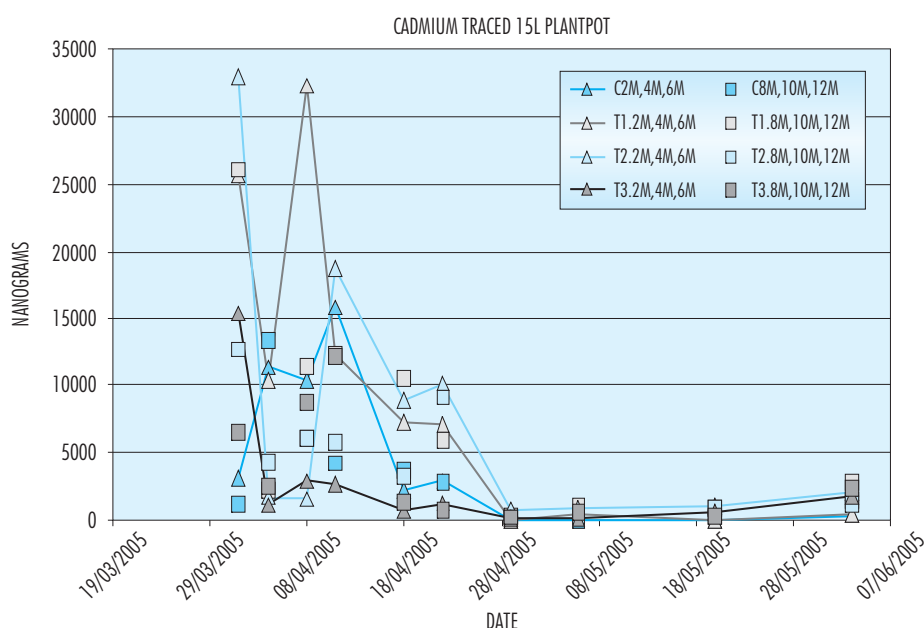


Figura 5.9.b. Masa de Cd lixiviado por cada tratamiento durante los riegos. Macetas grandes (15 L) trazadas. Valores medidos en muestras de drenaje de tres macetas (numeración que sigue a la identificación del tratamiento). Errores analíticos < 3%.

de magnitud mayores que los correspondientes a las macetas sin trazado de Cd.

En las macetas grandes trazadas con Cd (Fig. 5.9) encontramos los mismos resultados: concentraciones y flujos un orden de magnitud mayores que en las macetas sin trazado de Cd; una tendencia decreciente con el tiempo (que se hace patente a partir del cuarto riego), y sin diferencias significativas entre los distintos niveles de fosfoyeso.

A partir de la determinación de los flujos de lixiviado en cada riego y de la medida de las concentraciones de estos analitos, puede determinarse la masa total lixiviada en la duración del ensayo. Los resultados se recogen en la Tabla 5.9, para las macetas de 5 L.

En primer lugar, se comprueba el escaso aporte del agua de drenaje al balance de masas del uranio, que viene a ser del orden del 0.1-0.2 %. Los datos asociados al cadmio permiten establecer, por su parte, una aportación relativa de entre el 0.8 y 1.5 % del cadmio total disponible en maceta.

En el caso del Cd existe una diferencia palpable entre las muestras trazadas y las no trazadas; en concreto en las muestras no trazadas no se ha detecta-

do. Este hecho se debe al alto factor de dilución necesario para realizar las medidas por ICP-MS, a la vista del alto contenido en sólidos de estas muestras. Por otra parte, es interesante comprobar que en el caso de las muestras trazadas hay un salto cualitativo en la masa lixiviada desde la muestra de control trazada a la del tratamiento T<sub>1</sub> trazada. Este hecho parece de acuerdo con la aportación de una masa adicional de Cd asociada al fosfoyeso, pero también con el efecto del fosfoyeso en el balance de agua (Tabla 5.4), que consiste en que incrementa el drenaje para los tratamientos T<sub>1</sub> y T<sub>2</sub>. El descenso en la cantidad lixiviada para el tratamiento T<sub>3</sub> trazado está dominado por la reducción del volumen de agua drenado.

El caso del uranio es bastante más difícil de interpretar, dado que existe una subida drástica desde las muestras sin trazar a las trazadas, lo que podría estar indicando un efecto sobre las condiciones redox del suelo que facilitarían su liberación. No obstante, dada la capacidad tampón del suelo, no cabe esperar cambios significativos en las condiciones redox. En el estudio de las muestras sin trazar no se observa ningún efecto de la dosis de fosfoye-

Tabla 5.9.  
Masa total lixiviada para elementos presentes en el fosfoyeso a través del volumen drenado durante los procesos de riego de las macetas de 5 L.

Tratamiento	Masa total Cd ( $\mu\text{g}$ )	Masa total U ( $\mu\text{g}$ )
C (sin trazar)	ND	$5.20 \pm 0.17$
C (trazada)	$31 \pm 3$	$13.0 \pm 0.3$
T <sub>1</sub>	$60 \pm 3$	$13.2 \pm 0.2$
T <sub>3</sub>	$34 \pm 2$	$11.9 \pm 0.2$

so en la pérdida neta de uranio por lixiviación, de modo que la explicación hay que buscarla en el efecto del trazado. El ácido nítrico aportado en la solución trazadora forma nitratos en el suelo, siendo el nitrato de uranilo la sal de uranio más frecuente, y susceptible de pérdidas por lixiviado. Pese a no notarse efecto alguno con el primer tratamiento de enmienda de fosfoyeso (el incremento de U total en suelo con T<sub>1</sub> es inferior al 6%), con el tratamiento T<sub>3</sub> aparece un incremento de la disponibilidad para lixiviación del uranio (hasta en un 60%).

#### 5.4.2. Concentraciones de <sup>226</sup>Ra en las aguas de lixiviado en el ensayo con microparcels

Revisamos ahora la situación del <sup>226</sup>Ra, principal radionúclido aportado por el fosfoyeso en cantidades relevantes.

Se han medido las concentraciones de <sup>226</sup>Ra en las muestras de aguas de drenaje correspondientes a los ensayos en microparcels para el estudio de la transferencia a planta. Sólo se han analizado los drenajes correspondientes a las macetas de 15 L, integrando los volúmenes drenados por las 12 réplicas de cada tratamiento de fosfoyeso (y testigo). La muestra compuesta se ha generado mezclando un determinado volumen procedente de cada una de las macetas (proporcional al volumen drenado por cada una de ellas). El método de preparación de muestras y su medida por recuento alfa total (realizados en el Servicio de Radioisótopos de la Universidad de Sevilla) se han comentado con anterioridad en esta memoria.

Los resultados se recogen en la [figura 5.10](#), la cual muestra los resultados para los distintos episodios

de drenaje. Los últimos riegos muestran que los tratamientos T2 y T3 producen mayores concentraciones de <sup>226</sup>Ra en las aguas drenadas.

Puede observarse que las concentraciones de Ra en las aguas de drenaje están dentro de los estándares establecidos para aguas potables por la norma USEPA; de hecho, en el peor de los casos resulta unas cuatro veces menor que el límite máximo de concentración (MCL) de  $180 \text{ mBq l}^{-1}$  para este radionúclido. Por otra parte, las actividades totales lixiviadas a lo largo de todo el ensayo (del orden de 40-50 mBq) resultan insignificantes comparadas con la cantidad disponible en suelo (300 Bq para las macetas de control y hasta 700 Bq para las macetas del tratamiento T3).

#### 5.4.3. Elementos añadidos como trazadores; comportamiento en aguas de lixiviado

Los elementos añadidos como trazadores también se han analizado en las aguas de drenaje, obteniéndose los resultados que aparecen reflejados en la [Tabla 5.10](#) (el Se no aparece al ser sistemáticamente No Detectado en estas muestras). Los resultados muestran que a medida que aumenta la masa de fosfoyeso utilizada en la enmienda, se produce una clara reducción de la disponibilidad para lixiviado de estos elementos. Aunque en la literatura científica se ha descrito la capacidad del fosfoyeso para aumentar la fijación al suelo de varios metales, la disminución del lixiviado total con el tratamiento T3 que se observa en la [tabla 5.10](#) puede corresponderse también al menor volumen de agua lixiviado. Dicha inhibición de la lixiviación es particularmente drástica para el antimonio. Así, este elemento llega a lixiviar en una proporción que oscila

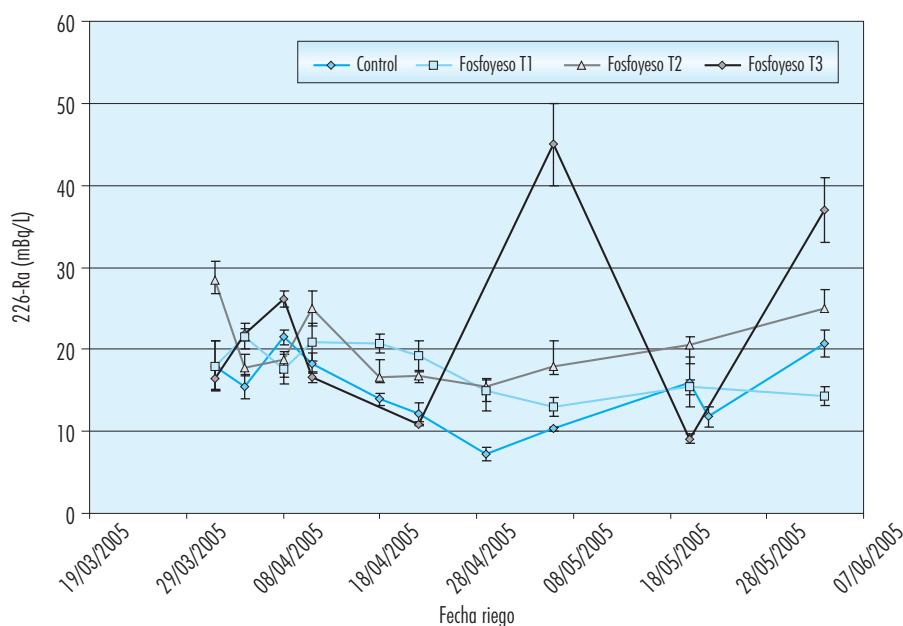


Figura 5.10. Concentraciones de  $^{226}\text{Ra}$  en agua de drenaje para las macetas de 15 L y para los distintos riegos.

entre el 0.1 (T<sub>3</sub>) y el 0.7 % (T<sub>1</sub>) del Sb total disponible, mientras que mostrando la tendencia opuesta, el Mo llega a escapar con el volumen lixiviado del orden del 5%. La tendencia de la plata parece ser intermedia entre ambos.

#### 5.4.4. Elementos no trazados y no presentes en el fosfoyeso; comportamiento en aguas de drenaje.

En la mayor parte de las muestras analizadas, estos elementos han podido ser detectados, si bien la aportación de la pérdida de masa a través del lixiviado es insignificante en términos relativos (del orden de o inferior al 0.1 %) con la excepción del estroncio. Se han obtenido transferencias relativas a través del volumen lixiviado de entre el 0.2 y el 0.6%, hecho que podría explicarse por el análogo comportamiento químico entre el Sr y el Ca que forma parte de la matriz del fosfoyeso y resulta fácilmente soluble y, por tanto, susceptible a pérdidas tras los episodios de regado.

## 5.5. Radionúclidos y metales pesados en planta y frutos

### 5.5.1. Cd, U y Ra en plantas y frutos sin solución trazadora

Los resultados obtenidos para plantas y frutos se muestran en las graficas siguientes. En estas gráficas, cada punto se corresponde con el valor medio de seis muestras independientes medidas por ICP-MS para el caso del cadmio, y el valor medio de 12 muestras independientes para el uranio (ICP-MS) y radio, indicándose en cada punto la desviación estándar correspondiente.

En la **Figura 5.11** puede observarse cómo las concentraciones de cadmio y uranio asimilados por las plantas para los tratamientos T<sub>2</sub> y T<sub>3</sub>, son significativamente mayores. Este hecho se debe a que el cadmio y el uranio suministrados por el fosfoyeso, se encuentran en forma de sales solubles tales como sulfatos y carbonatos, asimilables por la planta. El hecho de que no exista diferencia entre los tratamientos T<sub>2</sub> y T<sub>3</sub> para el cadmio puede deberse a



Tabla 5.10.

Masa total lixiviada para elementos trazados y no presentes en el fosfoyeso, a través del volumen drenado durante los procesos de riego de las macetas de 5 L.

Tratamiento	Masa Mo ( $\mu\text{g}$ )	Masa Ag ( $\mu\text{g}$ )	Masa Sb ( $\mu\text{g}$ )
C (untraced)	ND	ND	ND
C	$253 \pm 5$	$23.0 \pm 0.9$	$9.7 \pm 0.8$
T1	$284 \pm 3$	$12.8 \pm 0.4$	$27.6 \pm 0.8$
T3	$156 \pm 3$	$8.1 \pm 0.2$	$4.1 \pm 0.4$

que el suelo ha alcanzado un nivel de concentración disponible tal que la capacidad de absorción de este elemento por parte de la planta se encuentra en saturación. Este efecto de saturación en la capacidad de absorción es observado también en el caso del uranio. Para el caso del tratamiento T<sub>1</sub>, las masas de cadmio y uranio disponibles aportadas por 66.7 g de fosfoyeso no son significativamente distintas desde el punto de vista estadístico con respecto a las ya disponibles en las muestras del tratamiento de control. Como se comentó anteriormente, el aporte relativo adicional de estos elementos respecto al suelo sin enmendar es de aproximadamente un 5 %, cantidad no significativa teniendo en cuenta las desviaciones típicas asociados a cada punto.

La Figura 5.12 muestra los resultados de las concentraciones de estos tres analitos en fruto. Los valores obtenidos para el <sup>226</sup>Ra corresponden a valores de fondo en el detector, por lo que las concentraciones no son detectables (siendo la concentración radiactiva mínima detectable de 0.2 mBq kg<sup>-1</sup>). Las obtenidas para uranio son, por su parte, ligeramente superiores al MDL ( 5 ng kg<sup>-1</sup>).

En el caso del cadmio, puede observarse que las concentraciones obtenidas en las muestras de los tratamientos T1 a T3 son significativamente mayores que las del tratamiento de control, pudiendo establecerse que a mayor concentración de fosfoyeso en el suelo, mayor concentración de cadmio en el fruto. Es necesario, no obstante, tener en cuenta la diferencia de comportamiento entre las fisiologías

de la planta y el fruto: en el primer caso no existen diferencias significativas entre los resultados obtenidos entre los tratamientos de control y los T1 a T3, mientras que estas diferencias sí son estadísticamente significativas en el caso del fruto. Del mismo modo ocurre para los tratamientos T<sub>2</sub> y T<sub>3</sub>, aunque la diferencia estadística entre ambas no sea tan evidente.

Cuando se representa la concentración en fruto en función de la concentración resultante en suelo (Fig. 5.13) se observa cómo aumenta la primera a medida que lo hace la concentración de cadmio disponible en el suelo. La normativa europea establece un límite de cadmio en tomates de 50 ppb en peso fresco. En el caso de las muestras aquí descritas, y para una humedad del 94%, una concentración (en peso seco) de 0.83 ppm correspondería al límite permitido. Por extrapolación de la línea de tendencia de la Figura 5.13, esta concentración en fruto corresponde a una concentración en suelo de 0.72 ppm<sup>4</sup>, y ésta, a su vez, se alcanzaría tras la aplicación de unas 50 dosis de fosfoyeso. Dicho de otro modo, en primera aproximación (puesto que hay que tener en cuenta la extracción de cadmio por el cultivo y otras fuentes de este elemento, tales como fertilizantes, precipitación atmosférica, etc.), la aplicación rutinaria de fosfoyeso durante un siglo, podría provocar una acumulación de dicho elemento en este tipo de cultivo hasta concentraciones próximas a los límites establecidos.

Los resultados anteriores se refieren a planta llevada hasta producción, pero en el diseño del experi-

<sup>4</sup>Nótese que este valor es próximo al PNEC de 1 ppm para el cadmio, que seguramente se justifica con una estadística más rica y un ajuste logarítmico en vez de lineal, que dé cuenta de un efecto de saturación parcial

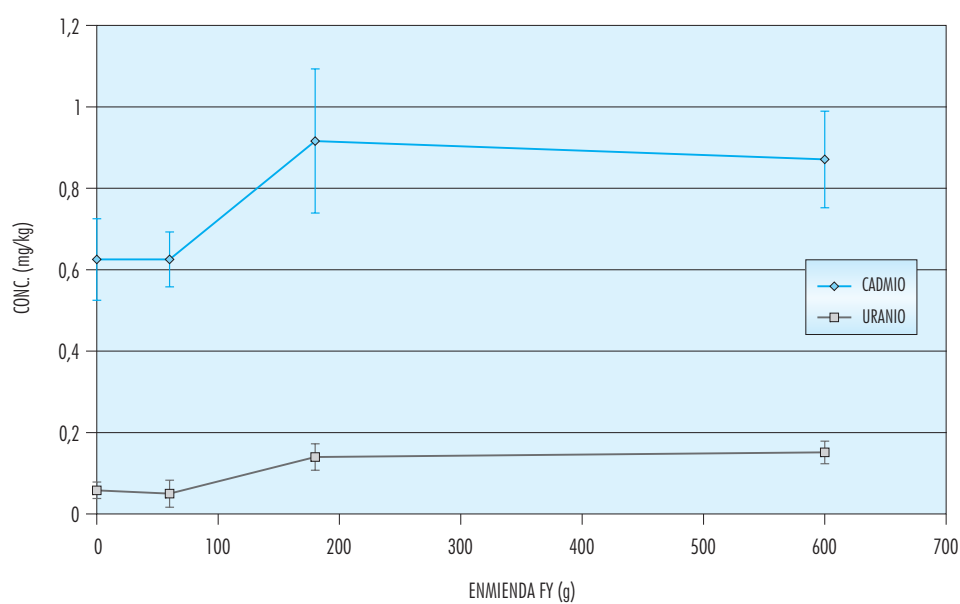


Figura 5.11. Comportamiento del cadmio y uranio en plantas. Concentraciones referidas a masa seco.

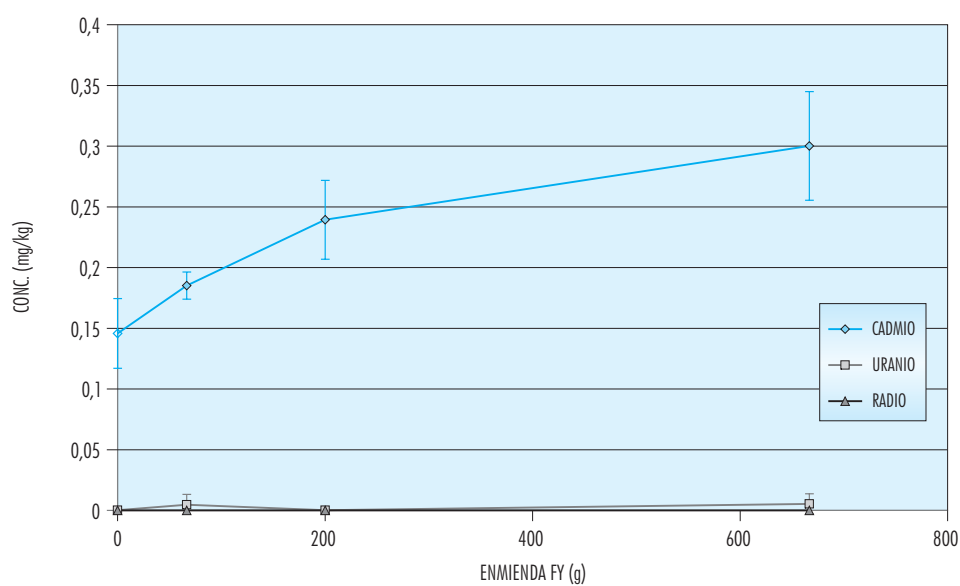


Figura 5.12. Comportamiento del cadmio, uranio y radio en frutos. Concentraciones referidas a masa seco.

mento se ha distinguido el estudio del tejido vegetal en dos estadios bien diferenciados en el desarrollo de la planta. Así, en la **Figura 5.14** se muestran los resultados correspondientes a la medida de concentraciones de U en tejido vegetal de las plantas jóvenes (recogidas de las macetas de 5 L antes de la producción de fruto).

En la **Fig. 5.14** encontramos que en la mayoría de las muestras el U ha estado por debajo del límite de detección y en ningún caso se supera el límite de cuantificación de 0.1 ppb. Comparando este resultado con la **figura 5.11** podemos concluir que la concentración de U ha aumentado ligeramente en la planta adulta.

De manera similar, la **Figura 5.15** muestra las concentraciones de Cd medidas en plántulas de macetas sin trazado, las cuales se están dentro de un rango de 1-1.5 mg kg<sup>-1</sup>. Los tres tratamientos de fosfoyeso presentan valores medios mayores que los del control, pero la dispersión es grande y no permite concluir ningún efecto significativo del fosfoyeso. Comparando este resultado con la **figura 5.11** podemos concluir que, al igual que en el caso del U, la concentración de Cd ha aumentado ligeramente en la planta adulta

## 5.5.2. Elementos añadidos como Trazadores; efectos en plantas y frutos

Las concentraciones en planta de los elementos que constituyen la disolución trazadora se muestran en la **Figura 5.16**, tanto para las procedentes de macetas trazadas como de las no trazadas, en función de la dosis de fosfoyeso aplicada.

Puede observarse para las macetas trazadas que la aplicación del tratamiento de fosfoyeso inhibe la absorción de estos elementos. Para todos ellos, salvo el cadmio, existe una diferencia estadísticamente significativa entre las concentraciones en las muestras de control y las del tratamiento T3, ya que como se ha comentado en apartados anteriores, el cadmio se aporta también con el fosfoyeso, y la absorción por parte de la planta puede llegar a la saturación.

La figura refleja que para pequeñas cantidades de fosfoyeso (T<sub>1</sub>) se facilita la absorción de estos elementos (salvo el molibdeno). Para cantidades aplicadas mayores (T<sub>2</sub> y T<sub>3</sub>), se observa el efecto de inhibición antes mencionado, debido a efectos com-

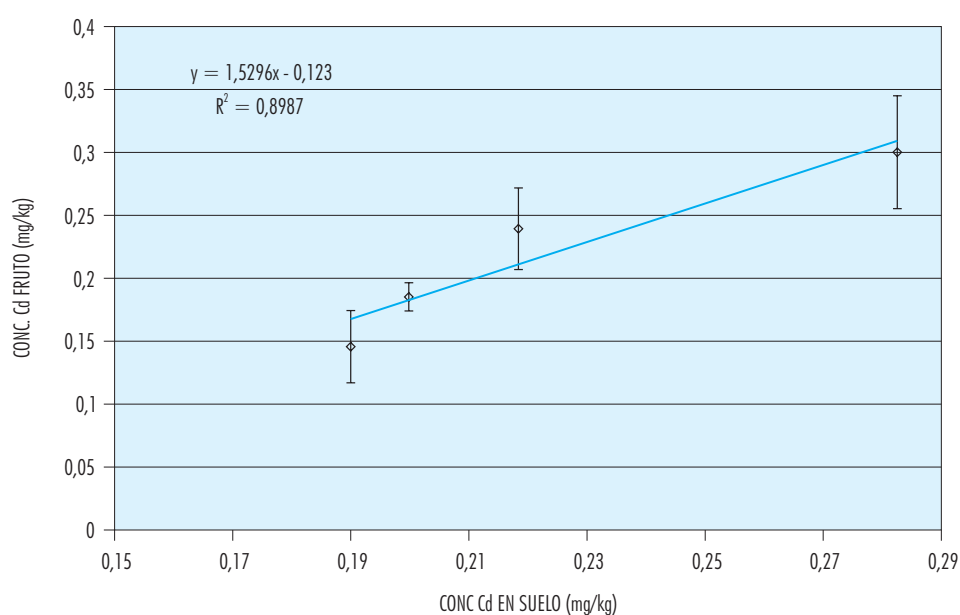


Figura 5.13. Concentración en fruto frente a concentración de cadmio en suelo inicial.

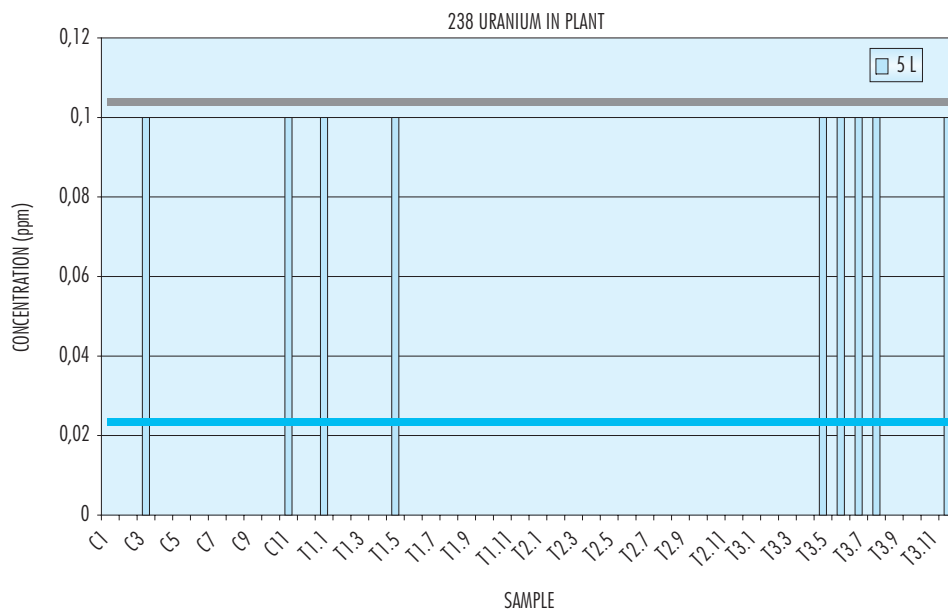


Figura 5.14. Concentración de  $^{238}\text{U}$  acumulado en plántula. La línea roja indica el límite de detección del ICP-MS, y la línea amarilla indica el límite de cuantificación. Entre estas líneas podemos afirmar que existe  $^{238}\text{U}$  pero solo se puede cuantificar al superar la línea amarilla. ( $1\text{ ppb }^{238}\text{U} = 12,4\text{ mBq/kg}$ ). Concentraciones referidas a peso seco.

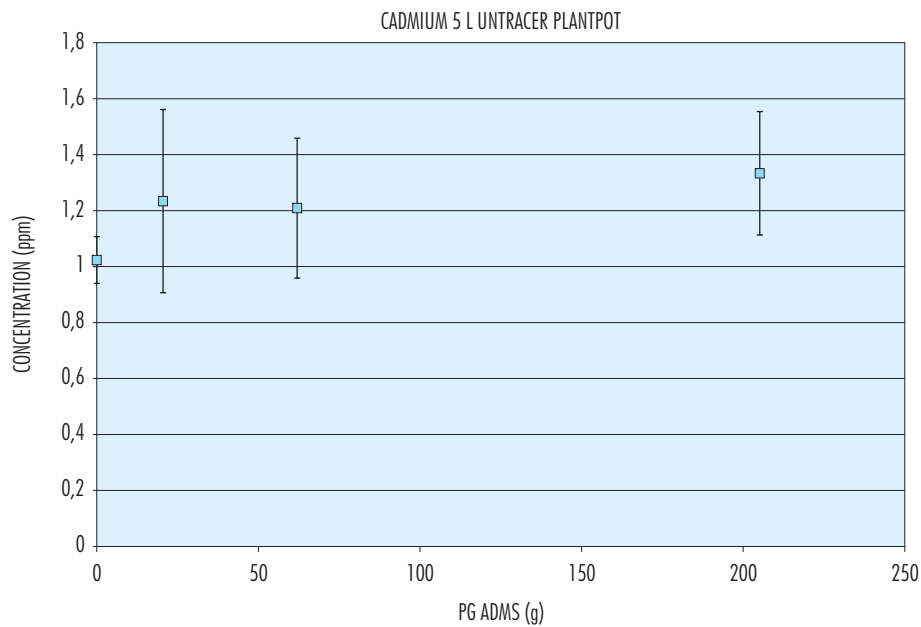


Figura 5.15 Concentración de Cd acumulado en plántula (referida a peso seco) para los distintos niveles de fosfoyeso aplicado (expresado aquí como gramos por maceta de 5 L). Macetas no trazadas con Cd. Valores medios de 6 medidas, con desviación estadística.

petitivos con otras especies existentes en el fosfoyeso (particularmente, el Ca).

En las plantas correspondientes a las macetas sin trazar, se encuentran concentraciones medias de Se, Ag y Mo que no presentan variaciones significativas con la dosis de fosfoyeso aplicada. Para el Cd y el Tl, las concentraciones medias crecen con la cantidad de fosfoyeso aportado; en el primer caso como consecuencia del Cd aportado por el propio fosfoyeso, mientras que para el Tl, prácticamente ausente en el fosfoyeso, este comportamiento debe obedecer a su liberación del suelo por efecto del Ca aportado, en buena correspondencia con el comportamiento observado en suelo para este elemento.

Consideremos la diferencia entre nivel de plántula y planta adulta para el caso del Cd. La gráfica 5.17 muestra las concentraciones de Cd medidas en las plantas jóvenes de las macetas a las que se añadió la solución trazadora. Las concentraciones medias están en el entorno de las 3 ppm. Aquí también la dispersión asociada a los valores en las seis réplicas es grande, sin que se puedan apreciar efectos significativos en función de la dosis de fosfoyeso. No obstante, hemos de hacer notar que la cantidad añadida con el trazado es muy superior al aporte debido al fosfoyeso, siendo por tanto el trazado el efecto dominante en esta serie. Comparando la Fig. 5.17 con el gráfico correspondiente de la Fig. 5.16, en el que se observan concentraciones medias de Cd en planta adulta alrededor de 4 ppm, hemos de concluir que cuando el Cd se añade en forma de solución trazadora, la absorción por planta exhibe un efecto acumulativo en el tiempo.

Los resultados obtenidos para la concentración en frutos de los elementos que forman la disolución trazadora se muestran en la Figura 5.18. Los puntos representados en la figura se corresponden con el valor medio y la desviación estándar correspondiente de las seis muestras independientes de frutos analizados por ICP-MS para cada tratamiento. Como en el caso de los resultados en plantas, los valores obtenidos para las macetas trazadas se representan en rojo mientras que los de las macetas no trazadas se representan en verde.

Observando los resultados de las concentraciones en frutos de las macetas trazadas se tiene, por regla general en todos los elementos, que a pequeñas

cantidades de fosfoyeso aplicado la absorción de estos elementos se favorece, aumentando su concentración en frutos. Para estos resultados sí existe diferencia estadística significativa. A medida que aumenta la cantidad de fosfoyeso aplicado, se obtiene el mismo efecto de inhibición de la absorción comentado en planta, observándose una disminución en la concentración en frutos (salvo en el caso de la plata y el cadmio cuya dispersión oculta este comportamiento).

Para el caso de los frutos obtenidos de las macetas no trazadas, tanto el molibdeno como el selenio muestran el mismo comportamiento que para los frutos en las macetas trazadas. El comportamiento del cadmio ha sido comentado en apartados anteriores y muestra un aumento de la concentración en fruto a medida que aumenta la cantidad de fosfoyeso aplicada. En el caso del talio, sin embargo, las concentraciones obtenidas en los análisis por ICP-MS son menores que el MDL, por lo que no puede garantizarse la presencia de talio en estas muestras. Por último, la dispersión asociada a los promedios obtenidos para la plata no permiten inferir una evolución clara en su comportamiento.

### 5.5.3. Elementos en plantas y frutos no aportados por el fosfoyeso y no trazados.

Respecto a los elementos no concentrados en el fosfoyeso y que no han sido utilizados en el trazado, los resultados obtenidos se representan en la tabla 5.11. Cada dato corresponde a la media de doce muestras independientes tanto para las plantas como para los frutos, tras comprobar que no existe diferencia significativa entre las muestras trazadas y las no trazadas.

Se observa para un grupo de elementos tales como el bario, cobre y zinc, una disminución<sup>5</sup> en sus concentraciones a medida que aumenta la cantidad de fosfoyeso aplicado. Existe otro conjunto de elementos de evolución similar (arsénico, boro y titanio), si bien las diferencias entre los valores no resultan estadísticamente significativas. El conjunto de elementos restantes no muestran de forma clara un comportamiento distinto, de lo que se concluye escaso efecto del tratamiento de fosfoyeso.

<sup>5</sup>Esta disminución es estadísticamente significativa para el conjunto de elementos formados por el Ba, Cu y Zn. Sin embargo, existe otro conjunto de elementos tales como el As, B y Ti cuyos valores medios muestra esta tendencia a disminuir pero su desviación estándar es considerable.

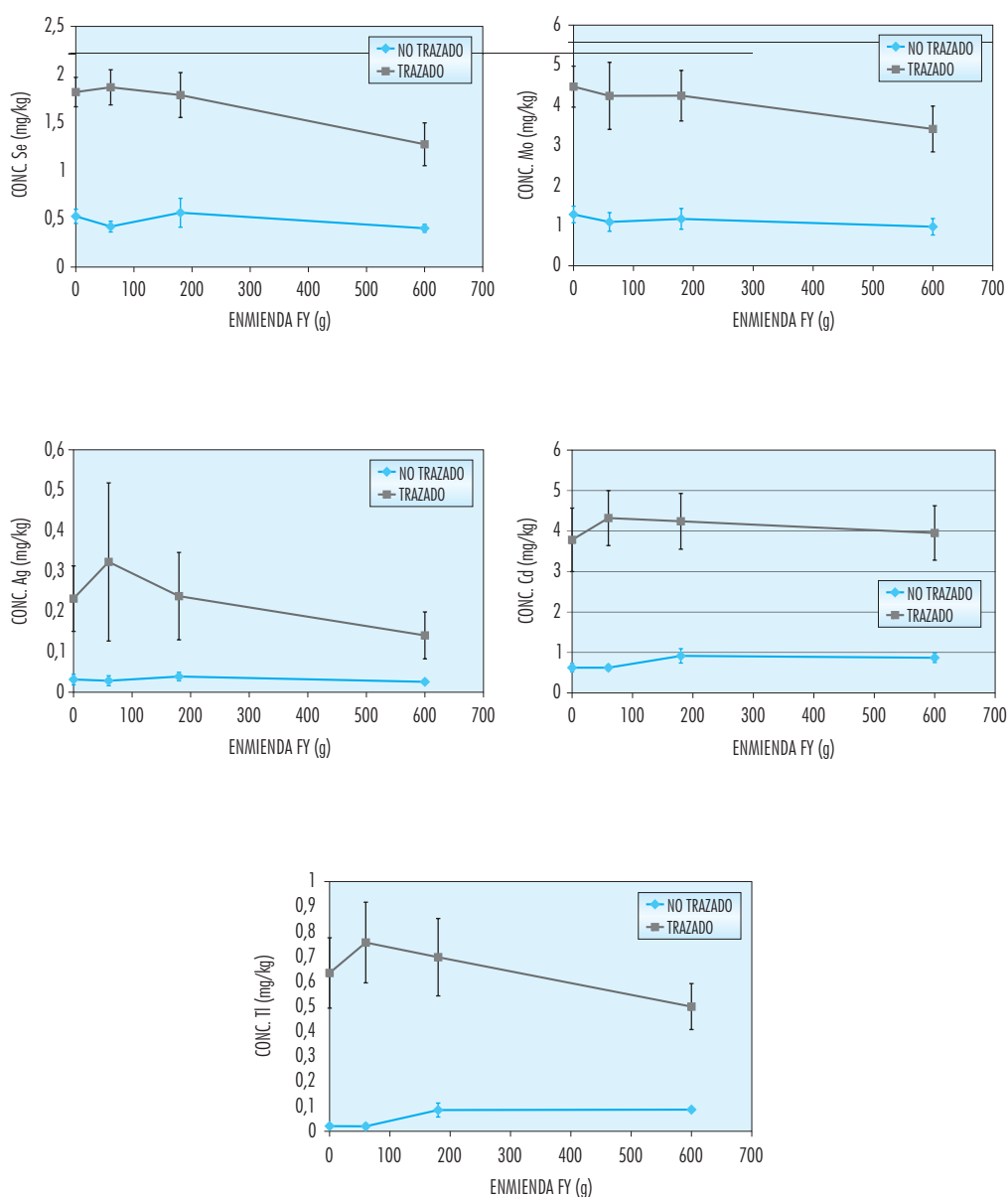


Figura 5.16. Comparación para Se, Mo, Ag, Cd y Tl entre las concentraciones en planta para las macetas trazadas y las no trazadas.

En lo que se refiere a las concentraciones resultantes en frutos, las dispersiones obtenidas para la mayoría de los elementos ocultan cualquier tendencia. Observando los valores medios, únicamente se constata la tendencia general en todos los elementos a que disminuya la concentración en frutos, a medida que aumenta la cantidad de fosfoyeso apli-

cada. Cabe destacar el caso del cesio, cuyos valores de control son sensiblemente inferiores al MDL, y el del boro, que muestra un aumento de concentración en fruto al aplicar pequeñas cantidades de fosfoyeso (T1 y T2), mientras que a dosis más altas (T3) se produce una disminución, como ocurre con el molibdeno y el selenio en frutos.

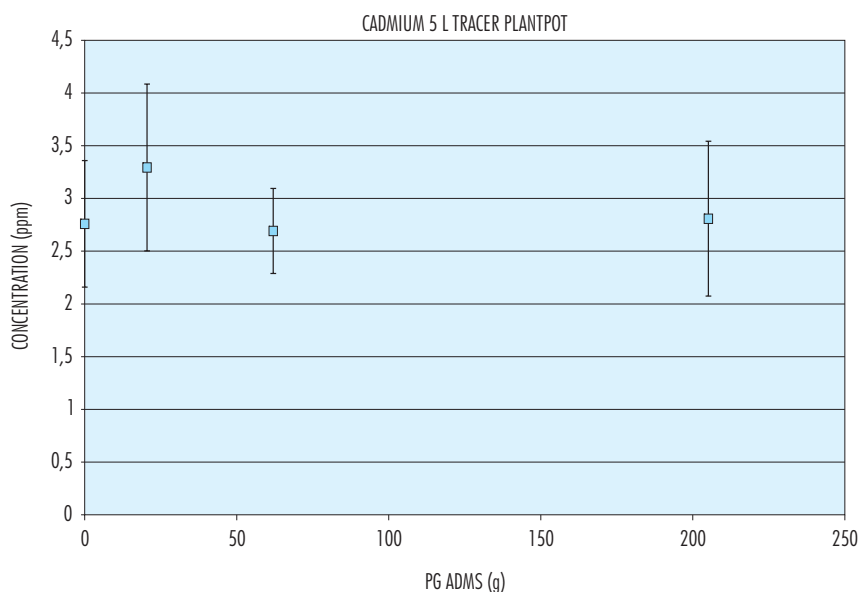


Figura 5.17. Concentración de Cd acumulado en plántula (referida a peso seco) para los distintos niveles de fosfoyeso aplicado (expresado aquí como gramos por maceta de 5 L). Plantas trazadas con Cd. Valores medios de 6 medidas, con desviación estadística.

#### 5.5.4. Análisis radioquímicos en muestras de tomate

La determinación de isótopos de uranio por espectrometría alfa consigue límites de detección más bajos que con los análisis de ICP-MS, permitiendo cuantificar las concentraciones de estos isótopos en buena parte de las muestras. Los resultados, que comprenden dos muestras distintas por cada tratamiento, se muestran en las tablas 5.12 y 5.13.

Los análisis radioquímicos se completan con la determinación de concentraciones de  $^{210}\text{Po}$  y  $^{210}\text{Pb}$  en muestras de tomate correspondientes a los ensayos en microparcelas, determinados por espectrometría alfa y centello líquido, respectivamente. Las medidas se han realizado en el Servicio de Radioisótopos de la Universidad de Sevilla, y los resultados se muestran en la Tabla 5.14.

#### 5.6. Balance de Cd, factores de concentración y extracción del cultivo

Un estudio importante a realizar es el balance del cadmio en la maceta. Este estudio engloba todos los

procesos o posibles particiones del cadmio en el sistema suelo-agua-planta-fruto, lo que permitiría identificar aquellos compartimentos en que este elemento se concentre. El balance sólo ha sido realizado en las muestras que no han sido trazadas, puesto que en las trazadas, como antes se comentó, existe una cierta falta de homogeneidad de la muestra de suelo.

El cadmio existente en las macetas solo procede del suelo y el fosfoyeso ya que no han sido detectadas concentraciones de cadmio en las aguas de riego y fertilizantes aportados. Las concentraciones de cadmio en suelo y fosfoyeso son  $0,193 \text{ mg kg}^{-1}$  y  $2,14 \text{ mg kg}^{-1}$  respectivamente. El cadmio introducido se muestra en la Tabla 5.15.

El balance total del cadmio se resume en la Tabla 5.16.

Se observa cómo la dispersión en los resultados es mayor a medida que aumenta la cantidad de cadmio en el suelo (la masa de enmienda aumenta). La divergencia obtenida entre la masa total en inventario y la suma de las masas de las fracciones consideradas en los suelos sometidos al tratamiento  $T_3$ , puede explicarse por dos razones. En primer lugar, la dispersión de los resultados de cadmio en suelo no queda reflejada en este estudio, en el que sólo

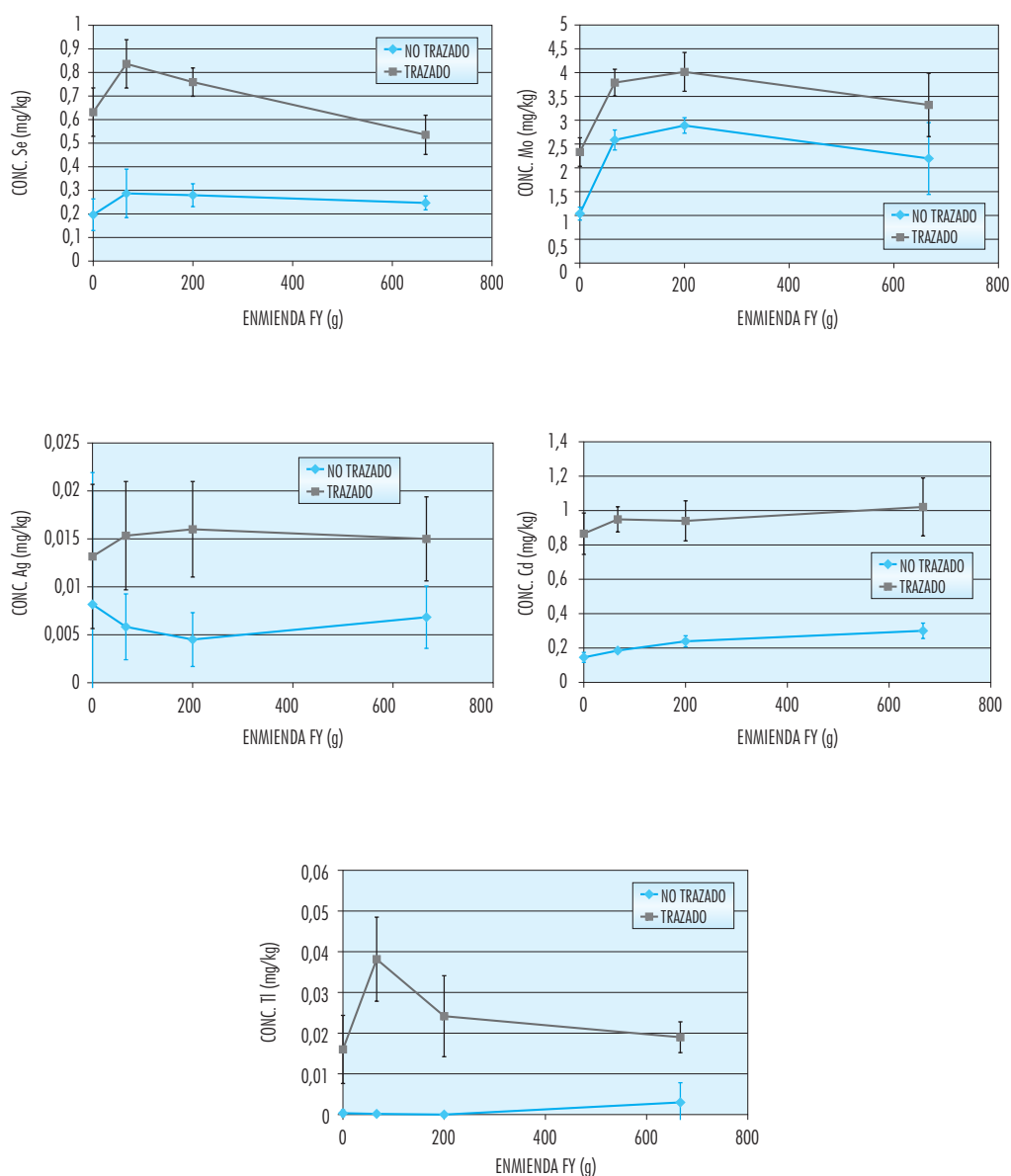


Figura 5.18. Comparación para Se, Mo, Ag, Cd y Tl entre las concentraciones en frutos para las macetas trazadas y no trazadas.

se recogen las incertidumbres de las medidas realizadas y no las desviaciones muestrales (recordemos que se realizaron dos medidas en suelos). Por otra parte, habría que plantear la posibilidad de que las digestiones pseudototales en muestras de suelo/yeso hayan producido una pequeña subestimación del contenido en cadmio en las muestras analizadas, en el caso de que alguno de los rendimientos de extracción no hubiera sido del 100%.

Del balance total de Cd en el sistema se obtiene que el factor de extracción de Cd por el cultivo (en plantas no trazadas) se sitúa entre el 4.4% y el 6.3%, acumulándose fundamentalmente en la parte no generativa de la planta. La extracción por fruto varía entre el 0.6 y el 1.0 %, con una correlación positiva con la dosis de fosfoyeso aplicada. Los factores de concentración en fruto y en la parte no generativa de la planta son similares, en la horquilla del 0.23 a 0.35.



Tabla 5.11.  
Concentraciones en tejido vegetal y frutos de elementos no aportados por el fosfoyeso ni por la solución trazadora.

	Enmienda FY (g)	BE (mg/kg)	B (mg/kg)	Al (mg/kg)	Ti (mg/kg)	V (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Co (mg/kg)
MACETAS 15 L	0	0,04 ± 0,02	58 ± 6	900 ± 300	13 ± 2	1,4 ± 0,8	2,8 ± 0,8	65 ± 10	1200 ± 400	0,74 ± 0,19
	60	0,03 ± 0,03	56 ± 7	800 ± 500	11 ± 3	0,8 ± 0,7	2,5 ± 1,4	54 ± 16	1100 ± 600	0,7 ± 0,3
	180	0,05 ± 0,02	51 ± 8	900 ± 300	12 ± 3	1,4 ± 0,9	2,5 ± 0,8	61 ± 18	1100 ± 500	0,73 ± 0,17
	600	0,03 ± 0,03	47 ± 8	700 ± 400	10 ± 3	1,2 ± 0,9	1,9 ± 0,9	48 ± 17	800 ± 500	0,62 ± 0,16
FRUTOS	0	0,0005 ± 0,001	1 ± 4	290 ± 90	5,8 ± 0,6	< MDL	0,3 ± 0,1	8,8 ± 1,1	13 ± 11	0,024 ± 0,006
	60	< MDL	12 ± 2	290 ± 170	6,8 ± 0,5	< MDL	0,34 ± 0,09	9,0 ± 1,0	10 ± 3	< MDL
	180	< MDL	13 ± 2	180 ± 70	6,0 ± 0,7	< MDL	0,33 ± 0,07	7,9 ± 1,1	11 ± 4	< MDL
	600	0,004 ± 0,007	11 ± 3	230 ± 80	5,6 ± 0,7	< MDL	0,33 ± 0,06	8,1 ± 1,1	15 ± 14	0,05 ± 0,07

	Enmienda FY	Ni (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	As (mg/kg)	Sr (mg/kg)	Cs (mg/kg)	Ba (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Th (mg/kg)
MACETAS 15 L	0	3,1 ± 0,9	9,1 ± 1,4	41 ± 3	0,69 ± 0,17	290 ± 90	0,14 ± 0,06	15 ± 2	16 ± 0,5	0,20 ± 0,12
	60	2,3 ± 1,1	6 ± 1	40 ± 16	0,6 ± 0,2	280 ± 30	0,11 ± 0,09	13 ± 3	1,2 ± 0,8	0,15 ± 0,09
	180	3,1 ± 0,8	7,2 ± 1,1	30 ± 7	0,94 ± 0,18	300 ± 20	0,22 ± 0,006	13,4 ± 1,6	2,0 ± 0,5	0,6 ± 0,4
	600	2,7 ± 0,8	5 ± 1	21 ± 5	0,58 ± 0,18	270 ± 40	0,17 ± 0,07	12 ± 2	1,7 ± 0,5	0,37 ± 0,09
FRUTOS	0	0,8 ± 2,5	4,7 ± 0,8	30 ± 15	0,020 ± 0,017	19 ± 3	< MDL	0,2 ± 0,4	0,2 ± 0,8	0,13 ± 0,03
	60	1,4 ± 4,4	5,5 ± 0,7	22 ± 2	0,06 ± 0,02	19,5 ± 1,1	0,06 ± 0,04	0,3 ± 0,3	1 ± 2	0,2 ± 0,2
	180	0,06 ± 0,22	5,2 ± 0,8	21 ± 2	0,08 ± 0,17	18,2 ± 1,5	0,013 ± 0,003	0,2 ± 0,4	0,05 ± 0,07	0,13 ± 0,05
	600	0,19 ± 0,39	4,1 ± 0,5	22 ± 4	0,047 ± 0,017	19 ± 2	0,02 ± 0,03	0,19 ± 0,17	0,03 ± 0,07	0,2 ± 0,4

## 5.7. Estudio de metales pesados y radionúclidos en tomate procedente de muestreos de campo y de mercado

### 5.7.1. Muestreo de campo

En julio de 2005 se realizó un muestreo de campo en la zona de las marismas de Lebrija para recoger muestras de tomate industrial. Con la ayuda de la Cooperativa "Las Marismas", se seleccionaron seis

parcelas dedicadas ese año al cultivo del tomate, y cuyos suelos habían sido caracterizados mediante análisis de parámetros agronómicos. Las parcelas se seleccionaron atendiendo a una diferenciación clara en los niveles de fósforo disponible, pues trabajos previos habían sugerido una correlación positiva entre los niveles de fósforo disponible y la cantidad de fosfoyeso aplicado históricamente. En la [Tabla 5.17](#) se presentan los análisis de suelos para las seis parcelas seleccionadas. Nótese cómo los niveles de fósforo disponible varían entre 10.7 y 67.7 ppm.

En cada parcela se definieron tres líneas longitudinales, a lo largo de las cuales se fueron tomando

Tabla 5.12.

Concentraciones de isótopos de uranio en muestras de tomate correspondientes a los ensayos en microparcelas. C designa control, T tratamiento, el primer dígito numérico identifica el tratamiento (1,2,3) y el segundo la réplica dentro de dicho tratamiento (entre 1 y 12).

ID	ACTIVIDAD			ACTIVIDAD		
	234-U (Bq/kg)	Error (Bq/kg)	AMD (Bq/kg)	235-U (Bq/kg)	Error (Bq/kg)	AMD (Bq/kg)
Tomate micop.						
C10	<MDA	<MDA	0,0125	<MDA	<MDA	0,0125
C2	<MDA	<MDA	0,0125	<MDA	<MDA	0,0125
T11	<MDA	<MDA	0,0125	<MDA	<MDA	0,0125
T19	0,6879	0,0769	0,0125	0,0734	0,0263	0,0125
T23	<MDA	<MDA	0,0125	<MDA	<MDA	0,0125
T27	<MDA	<MDA	0,0125	<MDA	<MDA	0,0125
T32	0,1550	0,0341	0,0125	0,0485	0,0201	0,0125
T37	0,2468	0,0409	0,0125	<MDA	<MDA	0,0125

muestras de fruto y de suelo superficial, distribuidas a intervalos equiespaciados. Finalmente se preparó muestra compuesta de tomate por parcela, y lo mismo con los suelos.

Los niveles de  $^{226}\text{Ra}$  en los suelos han sido analizados por espectrometría gamma, mientras que las muestras de tomate han sido tratadas y analizadas por ICP-MS de acuerdo a los métodos descritos con anterioridad.

## 5.7.2. Resultados de los análisis de las muestras de campo

### Análisis de $^{226}\text{Ra}$ en suelos

Los resultados de concentraciones de  $^{226}\text{Ra}$  han sido presentados con anterioridad en esta memoria (Tabla 4.7). En la Figura 5.19 se presentan estas concentraciones frente al nivel de fósforo disponible en los suelos de las parcelas muestreadas. De la gráfica se sigue que no es posible establecer correlación entre ambos parámetros.

### Análisis de $^{238}\text{U}$ en muestras de tomate

Todos los análisis han arrojado valores inferiores al límite de detección del método (0.03 ppb, es decir,  $37 \mu\text{Bq kg}^{-1}$ ). Es, pues, la misma situación encontrada en nuestros ensayos en microparcelas.

### Análisis de Cd en muestras de tomate

Las concentraciones, referidas a peso seco, se muestran en la Figura 5.20. Todos los valores se encuentran dentro de un rango de 0.1 a 0.37 ppm. Teniendo en cuenta que el contenido en humedad de las muestras ha resultado del 94% en todos los casos, el valor correspondiente a peso húmedo se encuentra dentro de un margen de entre 6 y 22 ppbs, es decir, por debajo del límite máximo de 50 ppb permitido por la directriz europea para este tipo de alimentos. Es de destacar además que estos valores se corresponden bien con los niveles encontrados en nuestros ensayos con microparcelas, para suelos sometidos a distintas dosis de enmienda de fosfoyeso, pero sin solución trazadora, para los que se obtuvo un rango de concentraciones entre 0.15 y 0.30 ppm (referidas a peso seco).

Las concentraciones de cadmio en fruto han resultado mayores en las parcelas con menor cantidad de fósforo disponible. Sin embargo, la concentración de Cd sí aumenta con la de  $^{226}\text{Ra}$  en suelo, tal como se ilustra en la Fig. 5.21. En función de los resultados presentados en esta memoria, la concentración de  $^{226}\text{Ra}$  en suelo viene determinada por el historial de aplicación de fosfoyeso y, por tanto, los niveles de Cd sí estarían relacionados con la enmienda acumulada. La hipótesis de una correlación entre niveles de fósforo disponible en suelo y la aplicación de enmienda parece no tener una validez general, lo que no resulta sorprendente habida cuenta de la clara incidencia tanto de los niveles de fertilización fosfatada, del manejo del agua y el suelo como de la propia extracción del cultivo en los niveles finales de fósforo disponible en suelo.

### 5.7.3. Muestreo de mercado.

En septiembre de 2005 se realizó un muestreo de mercado, seleccionando muestras de tomate de distintas procedencias. Se localizaron cinco muestras distintas (Tabla 5.18) a través de cooperativas de Los Palacios y en grandes superficies comerciales. Algunas muestras fueron duplicadas para análisis.

Las muestras fueron procesadas y analizadas siguiendo los mismos métodos antes descritos. Las concentraciones de  $^{238}\text{U}$  resultaron, en todos los casos, por debajo del límite de detección del método (0.03 ppb).

Las concentraciones de Cd, referidas a peso seco (Tabla 5.19) se encuentran dentro de un rango de 0.014 a 0.058 ppm, por lo que son un orden de magnitud inferiores a las obtenidas en las muestras de campo de Lebrija (entre 0.1 y 0.37 ppm, pero seco).

## 5.8. Conclusiones

Presentamos en lo que sigue las conclusiones más relevantes de este capítulo:

- Se han puesto a punto varios métodos de preparación de muestras para su análisis multielemental por ICP-MS, adaptados al método EPA 200.8: Metales disueltos en aguas, metales totales en aguas (digestión ácida de aguas), metales pseudototales en suelos (digestión ácida de suelos con nítrico) y metales totales en tejido vegetal. La validez de los resultados viene avalada por la superación de los controles de calidad establecidos en el método EPA 200.8

**Tabla 5.13.**  
Concentraciones de isótopos de uranio y cocientes isotópicos en muestras de tomate correspondientes a los ensayos en microparcelas. Nomenclatura como en Tabla 5.13.

ID	ACTIVIDAD		Cociente		Cociente		
Tomate micop.	238-U	Error	AMD	238U/234U	Error	238U/235U	Error
C10	<MDA	<MDA	0,0125				
C2	<MDA	<MDA	0,0125				
T11	<MDA	<MDA	0,0125				
T19	0,4554	0,0626	0,0125	0,66	0,12	6,2	2,4
T23	<MDA	<MDA	0,0125				
T27	<MDA	<MDA	0,0125				
T32	0,0911	0,0237	0,0125	0,587782381	0,20	1,9	0,9
T37	0,2076	0,0376	0,0125	0,841407848			

Tabla 5.14.

Concentraciones de  $^{210}\text{Po}$  y  $^{210}\text{Pb}$  en muestras de tomate correspondientes a los ensayos en microparcelas, determinados por espectrometría alfa y centello líquido, respectivamente. C designa control, T tratamiento, el primer dígito numérico identifica el tratamiento (1,2,3) y el segundo la réplica dentro de dicho tratamiento (entre 1 y 12).

ID	Po-210 por Espectrometría alfa			Pb-210 por Centelleo Líquido		
	ACTIVIDAD (Bq/kg)	Error (Bq/kg)	AMD (Bq/kg)	ACTIVIDAD (Bq/kg)	Error (Bq/kg)	AMD (Bq/kg)
C10	0,4276	0,0451	0,0075	1,29	1,08	1,75
C2	0,4584	0,0601	0,0075	<MDA	<MDA	1,96
T11	0,4316	0,0504	0,0075	NM		
T19	0,8977	0,0927	0,0075	13,74	2,44	2,87
T23	0,7445	0,1078	0,0075	1,96	1,47	2,36
T27	1,9379	0,1707	0,0075	3,78	1,31	1,96
T32	0,6758	0,0695	0,0075	8,15	2,05	2,84
T37	0,9471	0,0978	0,0075	12,12	2,35	2,92

Tabla 5.15.

Cantidades de cadmio introducidas en las macetas.

	FY (g)	Suelo (kg)	Cd Suelo (mg)	Cd FY (mg)
C	0	11.60	2.239	0.000
T <sub>1</sub>	30	11.66	2.239	0.128
T <sub>2</sub>	180	11.78	2.239	0.384
T <sub>3</sub>	600	12.20	2.239	1.281

Tabla 5.16.

Balance de cadmio en las macetas.

Cd en	C	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>
Lixiviado (mg)	$(4.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$	$(306 \pm 12) \cdot 10^{-4}$	$(207 \pm 3) \cdot 10^{-4}$	$(5.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$
Planta (mg)	$(8.7 \pm 1.4) \cdot 10^{-2}$	$(9 \pm 1) \cdot 10^{-2}$	$(12 \pm 2) \cdot 10^{-2}$	$(13.3 \pm 1.8) \cdot 10^{-2}$
Fruto (mg)	$(13 \pm 3) \cdot 10^{-3}$	$(16.4 \pm 1.1) \cdot 10^{-3}$	$(21 \pm 3) \cdot 10^{-3}$	$(28 \pm 4) \cdot 10^{-3}$
Remanente suelo (mg)	$2.5 \pm 0.4$	$2.5 \pm 0.2$	$2.5 \pm 0.3$	$2.96 \pm 0.16$
Cd total (mg)	$2.6 \pm 0.4$	$2.7 \pm 0.2$	$2.6 \pm 0.3$	$3.12 \pm 0.17$
Inicial en maceta (mg)	$2.51 \pm 0.06$	$2.64 \pm 0.06$	$2.90 \pm 0.07$	$3.80 \pm 0.08$

Tabla 5.17.  
Análisis de suelos en las parcelas agrícolas de Lebrija seleccionadas para la toma de muestras de tomate industrial

Parcela	Arcilla (%)	Limo (%)	pH (1/2.5)	CE (1/5) $\mu\text{S}/\text{cm}$	$\text{CaCO}_3$ (%)	MO	N	C/N	P	Ca	Mg	K	Na
2009-A	75	25	8.06	528.0	7.19	1.72	425.4	23.5	34.7	15.4	9.68	2.04	4.52
1001-C	70	20	8.91	273.0	6.14	2.15	457.7	27.2	30.3	22.3	7.97	2.51	1.69
1010-C	70	25	8.93	269.9	6.08	1.50	369.5	23.5	13.9	20.6	7.32	2.31	1.40
5019-A	75	20	8.50	356.0	4.59	1.49	502.2	17.2	10.7	14.5	5.41	1.66	1.03
4050-51-C	55	25	8.21	428.0	6.38	1.25	351.9	20.6	19.0	14.6	4.13	1.30	1.20
2003-C	65	25	8.72	331.1	4.68	1.46	274.9	30.8	67.7	27.0	10.7	2.89	1.57

Análisis granulométrico: el porcentaje restante corresponde a arena.

Cationes (disponibles) por ICP-OES, unidades en meq/100g

N (Dumas) y P disponible en mg/kg

Análisis facilitados por la Cooperativa Las Marismas de Lebrija.

(verificación de blanco, verificación de calibración, recuperación de trazador en blanco fortificado, recuperación de trazador en muestra fortificada, repetición de muestras y análisis de muestras certificadas), combinados con una adecuada revisión de los resultados de las medidas desde la perspectiva de un conocimiento suficiente de la física del instrumento.

- Tras cuatro meses de cultivo, la alta dosis de fosfoyeso en suelo (T3) favoreció, respecto al tratamiento control, el crecimiento de hojas y el número de frutos, así como la acumulación de materia seca en la planta, tanto de la parte no generativa (hojas y ramas) como de la parte generativa (frutos). Asimismo, este tratamiento T3 incrementó el volumen de agua consumida por las plantas y redujo el volumen de agua drenada por las macetas, aumentando así la eficiencia del uso del agua. La conclusión más inmediata que se puede obtener de estos resultados es que la presencia de cantidades de fosfoyeso en el suelo no afecta negativamente al crecimiento de las plantas ni a la producción de frutos, e incluso en determinados parámetros se observa un efecto favorable.
- La aplicación de la enmienda de fosfoyeso tiene el efecto obvio de elevar las concentraciones

de Cd y U (y Ra) en suelo. Sobre el resto de analitos presentes inicialmente en el suelo, sus concentraciones (valores medios de 8 medidas independientes) no varían de forma significativa con la dosis de fosfoyeso aplicada, si bien se ha de notar la alta dispersión en los valores. Se han medido concentraciones medias por debajo del 80% de las correspondientes a las muestras de control para el Ti y el B.

- De los elementos añadidos en la solución trazadora, el tamaño de muestra para análisis (0,2 g) no ha resultado suficientemente representativo, encontrándose una gran dispersión en las concentraciones. Sí es posible un estudio comparativo entre distintos elementos, que revela que el grupo formado por Ag, Cd y Tl muestran un mismo nivel de fijación al suelo, mientras que el nivel de fijación del Se se sitúa entre el 50 y el 70% de los anteriores. El Mo no se incorpora de manera significativa al inventario del suelo, pues su forma aniónica favorece la lixiviación durante el riego. El nivel de fijación del Tl y la Ag muestra una correlación positiva con la dosis de fosfoyeso.
- La concentración de  $^{226}\text{Ra}$  en fruto ha estado en todos los casos bajo el límite de detección, al igual que el  $^{238}\text{U}$ . La concentración de Cd y U en tejido vegetal sí resulta cuantificable,

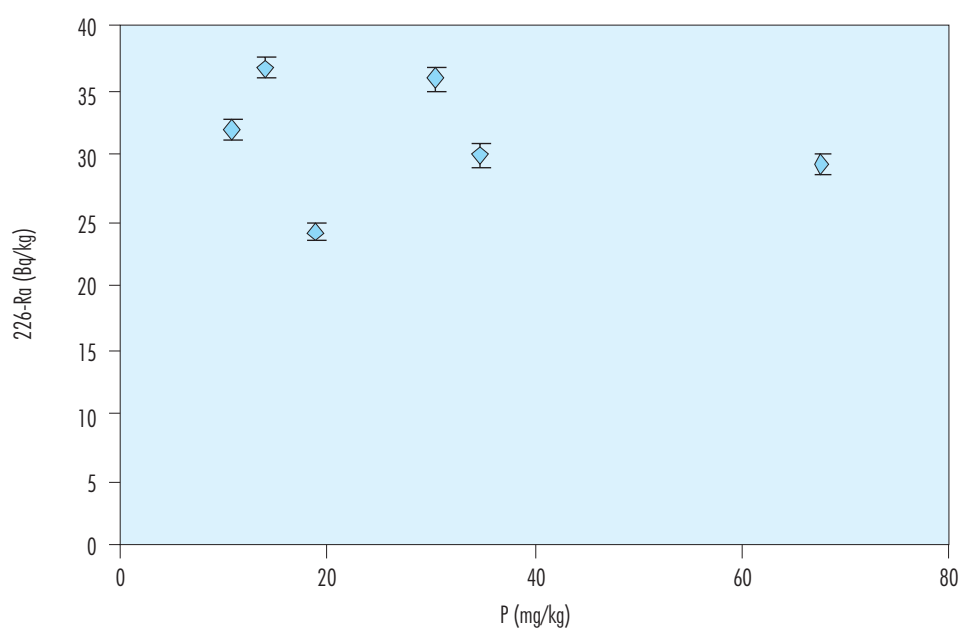


Figura 5.19 Concentraciones de <sup>226</sup>Ra (Bq/kg) determinadas por espectrometría gamma en las muestras de suelo de las parcelas muestreadas, frente al nivel de fósforo disponible (en mg/kg).

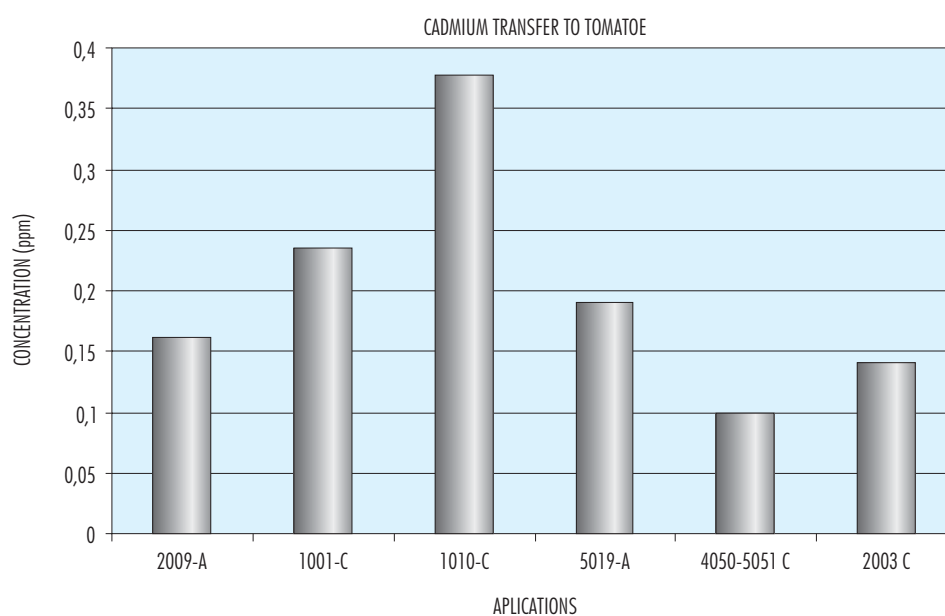


Figura 5.20. Concentración de Cd acumulado en fruto (referida a peso seco) muestreado en 6 parcelas del sector B-XII de las marismas de Lebrija (el código de muestra corresponde con el número de parcela).

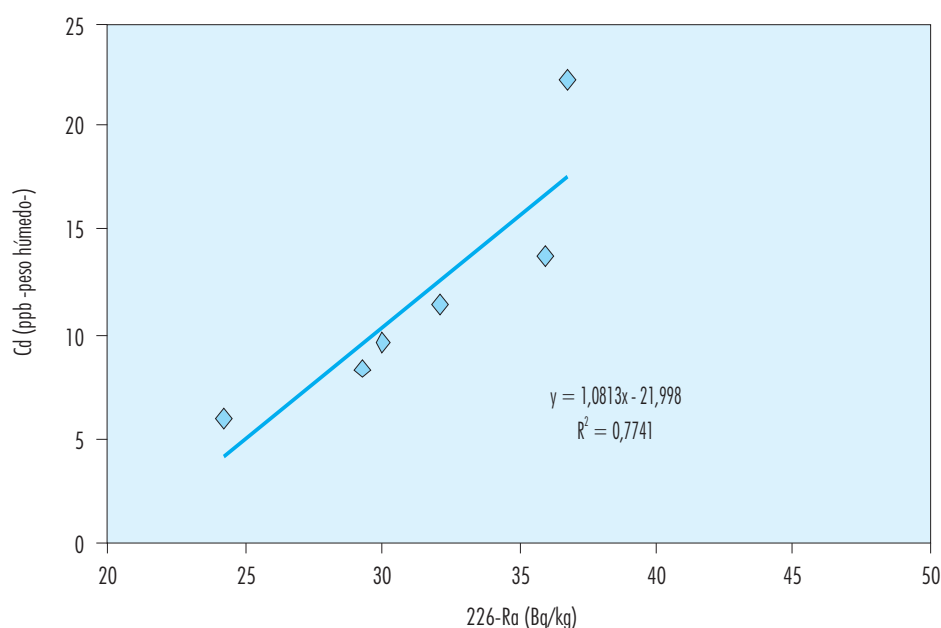


Figura 5.21. Concentración de Cd acumulado en fruto (referida a peso húmedo) muestreado en 6 parcelas del sector B-XII de las marismas de Lebrija frente a la concentración de  $^{226}\text{Ra}$  en suelo determinada por espectrometría gamma.

mostrando una tendencia de crecimiento con la dosis de fosfoyeso. Para el caso del fruto, la concentración de Cd presenta una correlación positiva con la concentración de Cd disponible en suelo. En todos los casos, las concentraciones de Cd en fruto están por debajo de los límites máximos establecidos por la normativa europea. Una extrapolación de los resultados obtenidos indica que, en primera aproximación, se requieren del orden de 50 dosis de fosfoyeso (unos 100 años según los usos habituales) para elevar la concentración de Cd en tomate hasta los citados límites.

- Dentro del grupo de elementos añadidos en la solución trazadora, en todos los casos se observa un incremento de la transferencia neta a planta. Respecto al efecto del fosfoyeso, dentro de la dispersión estadística, no puede concluirse ningún patrón de comportamiento sistemático, salvo para el caso del Se, en el que se observa una correlación negativa entre sus concentraciones medias en planta y la dosis de fosfoyeso. Para el fruto la situación resulta similar, pero aquí sí se puede resolver el efecto

del fosfoyeso sobre la acumulación de Mo, con un máximo entorno a los 200 g de fosfoyeso aplicado (en macetas de 15 L).

- La cantidad añadida de Cd con la solución trazadora sube la concentración de Cd en suelo a 1 ppm (el valor establecido como PNEC para este elemento), y las concentraciones resultantes en fruto, alrededor de 60 ppb expresadas en base a peso húmedo, sí superan el límite de concentración establecido por la normativa europea, lo que refrenda el uso de ésta referencia de PNEC.
- En relación al resto de analitos, no aportados de manera significativa por el fosfoyeso ni por la solución trazadora, sus concentraciones en fruto (valores medios de 8 medidas independientes) no varían de forma significativa con la dosis de fosfoyeso aplicada, si bien se ha de notar la alta dispersión en los valores.
- El estudio de las aguas de drenaje se ha limitado a las macetas de 5 L. Las cantidades totales lixiviadas son, en todos los casos, inferiores al 1% de la cantidad total de elemento presen-

**Tabla 5.18.**  
Procedencia de las muestras de tomate de mercado (recogidas en septiembre de 2005), con indicación del porcentaje en agua de las mismas.

ORIGEN	% agua
San Juan (Alicante)	94,4
Mazarron	94,0
El Ejido (Almeria)	94,2
Los Palacios (J.M )	94,0
Los Palacios (El Sevillano)	94,1

**Tabla 5.19.**  
Concentración de Cd acumulado en fruto (referida a peso seco) en las muestras de tomate de mercado.

MUESTRA	Cd (ppm -seco-)
Los Palacios (El Sevillano) 1	0,032 ± 0,003
San Juan (Alicante)1	0,014 ± 0,005
Los Palacios (El Sevillano) 2	0,058 ± 0,002
Los Palacios (J.M ) 1	0,035 ± 0,004
Mazarron 2	0,044 ± 0,008
San Juan (Alicante) 2	0,036 ± 0,007
El Ejido (Almeria) 2	0,014 ± 0,006
Los Palacios (J.M ) 2	0,059 ± 0,005
El Ejido (Almeria) 1	0,019 ± 0,008
Mazarron 1	0,042 ± 0,007

te en la maceta. No se ha observado ninguna correlación entre la cantidad lixiviada y la dosis de fosfoyeso para ninguno de los analitos estudiados. La solución trazadora incrementa los flujos de todos los analitos presentes en la misma (de mayor a menor Mo > Ag > Sb), alcanzando hasta el 5% de la masa total disponible para el Mo. La solución trazadora tiene un efecto sobre el uranio presente en el suelo, favoreciendo su lixiviado (que sí está correla-

cionado con la dosis de fosfoyeso, ya que éste aporta U al suelo), plausiblemente por la formación de nitrato de uranilo.


- Del balance total de Cd en el sistema se obtiene que el factor de extracción de Cd por el cultivo (en plantas no trazadas) se sitúa entre el 4.4% y el 6.3%, acumulándose fundamentalmente en la parte no generativa de la planta. La extracción por fruto varía entre el 0.6 y el 1.0 %, con una




correlación positiva con la dosis de fosfoyeso aplicada. Los factores de concentración en fruto y en la parte no generativa de la planta son similares, en la horquilla del 0.23 a 0.35.

- En el tomate procedente del muestreo de campo, las concentraciones de  $^{238}\text{U}$  quedan por debajo del MDL, y las de Cd están en el rango de 0.1 a 0.37 ppm, referidas a peso seco, o de 6 a 22 ppb referidas a peso húmedo (el límite de concentración fijado por la directriz europea para este tipo de alimentos es de 50 ppb en peso húmedo), en buena correspondencia con los resultados de las muestras de control de los ensayos en microparcels.
- La concentración de Cd en fruto muestra una correlación positiva con la concentración de  $^{226}\text{Ra}$  medida (por espectrometría gamma) en los suelos de las parcelas, lo que claramente se corresponde con el efecto acumulado de la aplicación de enmiendas de fosfoyeso.
- Las concentraciones de Cd, referidas a peso seco, en muestras de tomate de mercado de diversas procedencias, se encuentran dentro de un rango de 0.014 a 0.058 ppm, por lo que son un orden de magnitud inferiores a las obtenidas en las muestras de tomate industrial de la zona de Las Marismas de Lebrija (entre 0.1 y 0.37 ppm, pero seco).





6. ACTIVIDAD 6  
Evaluación de  
la seguridad Radiológica  
y alimentaria  
en la aplicación  
del fosfoyeso en la zona  
de las marismas  
de Lebrija



6. ACTIVIDAD 6. Evaluación de la seguridad Radiológica y alimentaria en la aplicación del fosfoyeso en la zona de las marismas de Lebrija

## 6.1. El marco legal

### Elementos de percepción de riesgo

Presentamos a continuación algunos elementos de percepción de riesgo en el uso agrícola del fosfoyeso. El objeto de este capítulo será, precisamente, aportar argumentos de cuantificación de dichos riesgos. Es importante hacer notar que en el rango de concentraciones de elementos potencialmente peligrosos que se manejan en este trabajo, el riesgo tiene una significación aleatoria que se cuantifica a través de la probabilidad de padecer ciertas enfermedades; por tanto, la mera identificación de vías de exposición no debe entenderse como la demostración de riesgos inaceptables.

El fosfoyeso contiene radionúclidos naturales de la serie del  $^{238}\text{U}$ , resultando de especial relevancia el  $^{226}\text{Ra}$  y el  $^{222}\text{Rn}$ . La exposición a la radiación emitida por estos y otros radionúclidos presentes en el fosfoyeso, si se superan ciertos contenidos límites, podrían incrementar la probabilidad de que un individuo desarrolle cáncer. Las vías de exposición pueden ser diversas:

- a) *Inhalación*: El  $^{222}\text{Rn}$  es un gas noble que exhala directamente a la atmósfera desde la superficie de los suelos y desde los materiales de construcción de los edificios. Es, por tanto, un radionúclido que de manera natural está presente en el aire que respiramos. Los niveles naturales de Rn pueden incrementarse por la exhalación de este radionúclido desde la superficie de los apilamientos de fosfoyeso. Por otra parte, en la medida en que el fosfoyeso sea susceptible de disgregarse en pequeñísimas partículas, puede pasar a la atmósfera en forma de aerosoles, cuya inhalación incrementaría la dosis de radiación que reciba el individuo. Estos aerosoles también pueden ser respirados por animales, o incorporarse a los ecosistemas. En el uso agrícola del fosfoyeso pueden derivarse riesgos potenciales por la inhalación de aerosoles durante el manejo de la enmienda, por incrementos de la tasa de exhalación de Rn de los suelos debidos a dosis excesivas o eventuales efectos acumulativos, o porque el uso del suelo pueda cambiar con el tiempo a urbanizable.
- b) *Exposición externa*. Mientras que las radiaciones alfa y beta se absorben en pequeños espesores de materiales, o en pocos centímetros de aire, la radiación gamma tiene un mayor

poder de penetración. El fosfoyeso contiene radionúclidos emisores gamma que contribuyen a la dosis por exposición externa para individuos que permanezcan largos periodos en contacto directo con grandes acumulaciones de fosfoyeso. En la aplicación agrícola del fosfoyeso esta vía resulta de interés marginal. Su estudio para trabajadores que operen sobre las balsas de fosfoyeso ha sido considerado en otros proyectos (Ciemat, 1998).

- c) *Ingestión*. El uso agrícola del fosfoyeso podría implicar la incorporación a la cadena trófica de los radionúclidos (bien directamente por acumulación en la parte de la planta destinada a consumo humano, bien por acumulación en ganado alimentado con forrajes o restos de cosecha, o bien por efectos indirectos en caza, pesca, etc.). Si las concentraciones en alimentos llegasen a superar ciertos límites, la ingestión de los mismos incrementaría la dosis radiactiva recibida por el individuo de manera preocupante.

Además de los riesgos asociados a los radionúclidos, el fosfoyeso contiene trazas de metales en concentraciones que pueden suponer un riesgo químico para la salud humana y del medioambiente. Concretamente, pueden generar preocupación las concentraciones de arsénico, plomo, cadmio, cromo, flúor, zinc, antimonio y cobre. Las concentraciones de estos metales pueden variar enormemente dependiendo de la procedencia de la roca fosfatada. Desde los apilamientos de fosfoyeso se puede producir daño al medioambiente por la movilidad de lixiviados de estos metales a través de aguas de escorrentía y aguas subterráneas. El uso agrícola del fosfoyeso abre una vía de incorporación de estos metales a las cadenas tróficas.

Concretamente, el cadmio puede acumularse en el cuerpo humano y provocar afecciones renales, alteraciones óseas y fallos del aparato reproductor. No puede descartarse que actúe como carcinógeno. En su dictamen de 2 de junio de 1995, el SCF (Comité científico de alimentación humana) recomendó que se realizaran mayores esfuerzos para reducir la exposición al cadmio en la dieta, puesto que los productos alimenticios son la principal fuente de ingestión humana de cadmio.

A continuación se cita y resume diferentes reglamentos y disposiciones legales, asociados a los riesgos antes mencionados.

### Real decreto 824/2005, de 8 de julio, sobre productos fertilizantes (BOE 171 de 19 de julio de 2005).

El Reglamento (CE) n.º 2003/2003, relativo a los abonos, prevé que sean los Estados miembros quienes complementen su desarrollo en determinados aspectos, tales como la expresión de los contenidos en nutrientes principales y secundarios; la posibilidad de prohibir la circulación y venta de abonos potencialmente peligrosos para la salud y el medio ambiente; la adopción de medidas de control para evaluar la calidad de los abonos; la autorización de laboratorios de control; la posibilidad de imponer tasas y la determinación de un régimen sancionador. Por otra parte, los productos fertilizantes que no están considerados como «abonos CE», vienen siendo regulados por disposiciones de cada Estado miembro. El Real Decreto 824/2005 concreta aspectos del Reglamento CE 2003/2003, y refunde y actualiza la normativa nacional existente sobre este tema.

En este Real Decreto, dentro del Grupo 7: *Otras Enmiendas*, se incluye la enmienda *Sulfato Cálcico Precipitado* (y por tanto se autoriza su uso agrícola). Dicha enmienda es descrita como producto obtenido en el proceso industrial de fabricación del ácido fosfórico (al que se podrán añadirse las denominaciones usuales en el comercio), haciéndose referencia a su clase granulométrica. En este decreto se fija el contenido mínimo en nutrientes que habrá de especificarse: 25% de CaO y 35% de SO<sub>3</sub> (porcentaje en peso), pero no se hace referencia al contenido de radionúclidos y metales pesados del fosfoyeso.

### El reglamento (CE) No 466/2001 de la Comisión de 8 de marzo de 2001 (DOCE 16-3-2001)

El Reglamento (CE) 466/2001, modificado por el Reglamento (CE) No 78/2005 de la Comisión de 19 de enero de 2005 (DOCE 20-1-2005), fija el contenido máximo de determinados elementos contaminantes en los productos alimenticios. En concreto, se fijan límites máximos de concentraciones de Hg, Pb y Cd en alimentos. En la [Tabla 6.1](#) se extrae el detalle de las concentraciones máximas de Cd permitidas en alimentos de origen vegetal

### Regulación de la USEPA para la distribución y uso agrícola del fosfoyeso [64 FR 5574 February 3, 1999

La EPA (Agencia de Protección Medioambiental) de los Estados Unidos ha regulado de manera específi-

ca el uso del fosfoyeso desde 1989, con la regulación sobre *National Emission Standard for Hazardous Air Pollutants*, o NESHAPS. En la primera redacción de la norma no se permitía ningún tipo de uso del fosfoyeso, debiendo éste permanecer en los apilamientos gestionados por las factorías de ácido fosfórico. Ante un recurso interpuesto por The Fertilizer Institute (TFI), se introdujo en 1992 una revisión de la subparte R de la norma (*National Emission Standards for Radon Emissions from Phosphogypsum Stacks*), que regula ya el uso agrícola del fosfoyeso, su uso en investigación y abre la posibilidad a otros usos, que se aprobarían caso a caso. En una revisión más reciente de la norma (1999), se incrementó la cantidad máxima autorizada para usos de investigación *indoor* de 700 a 7000 libras (por reconocer limitaciones o deficiencias en su estimación de riesgos), se eliminaron los requerimientos de muestreo para este uso, y se clarificaron los procedimientos de muestreo para otros usos. Hacemos notar aquí que no hay regulaciones específicas similares a nivel nacional ni en el marco de la CE.

La norma define el concepto de balsa de fosfoyeso inactiva, y establece límites máximos de exhalación de <sup>222</sup>Rn ( 20 pCi m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> o 2664 Bq h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>) así como los métodos para su determinación. En concreto, son de aplicación las secciones 61.202 y 61.203, que a continuación se citan:

#### □ Sec. 61.202 Standard

Each person who generates phosphogypsum shall place all phosphogypsum in stacks. Phosphogypsum may be removed from a phosphogypsum stack only as expressly provided by this subpart. After a phosphogypsum stack has become an inactive stack, the owner or operator shall assure that the stack does not emit more than 20 pCi/m<sup>2</sup>-s of radon-222 into the air.

#### □ Sec. 61.203 Radon monitoring and compliance procedures.

e) If an owner or operator removes phosphogypsum from an inactive stack, the owner shall test the stack in accordance with the procedures described in 40 CFR part 61, appendix B, Method 115.

Esta norma fija además que el fosfoyeso puede retirarse legalmente de una balsa o apilamiento y ser distribuido comercialmente para su uso agrícola si las concentraciones medias de <sup>226</sup>Ra no superan el límite de 370 Bq/kg (10 pCi/g), y establece méto-

Tabla 6.1.  
Concentraciones máximas de Cd permitidas en alimentos de origen vegetal fijadas en el REGLAMENTO (CE) No 466/2001.

Producto	Contenido máximo (mg/kg peso fresco)	Criterios de realización para el muestreo	Criterios de realización de los métodos de análisis
3.2. CADMIO (Cd)			
3.2.9. Cereales, excluido el salvado y el germen (de cualquier cereal), el grano de trigo y el arroz	0,1	Directiva 2001/22/CE	Directiva 2001/22/CE
3.2.9.1. Salvado y germen (de cualquier cereal), grano de trigo y arroz	0,2	Directiva 2001/22/CE	Directiva 2001/22/CE
3.2.10. Habas de soja	0,2	Directiva 2001/22/CE	Directiva 2001/22/CE
3.2.11. Las hortalizas y frutas tal como se definen en el artículo 1 de la Directiva 90/642/CEE, excluidas las hortalizas de soja, las hierbas aromáticas frescas, todas las setas, los tallos jóvenes, las hortalizas de raíz y las patatas	0,05	Directiva 2001/22/CE	Directiva 2001/22/CE
3.2.11.1. Las hortalizas de hoja, las hierbas aromáticas frescas, los apionabos y todas las setas cultivadas	0,2	Directiva 2001/22/CE	Directiva 2001/22/CE
3.2.11.2. Tallos jóvenes, hortalizas de raíz y patatas, excluidos los apionabos. En el caso de las patatas, el contenido máximo se aplica a las patatas peladas	0,1	Directiva 2001/22/CE	Directiva 2001/22/CE

dos para su determinación. Concretamente son de aplicación la sección 61.204 1 que se cita:

- Sec. 61.204 Distribution and use of phosphogypsum for agricultural purposes. [64 FR 5574 February 3, 1999]

Phosphogypsum may be lawfully removed from a stack and distributed in commerce for use in agriculture if each of the following requirements is satisfied:

(a) The owner or operator of the stack from which the phosphogypsum is removed shall determine annually the average radium-226 concentration at the location in the stack from which the phosphogypsum will be removed, as provided by Sec. 61.207.

(b) The average radium-226 concentration at the location in the stack from which the phosphogypsum will be removed, as determined pursuant to Sec. 61.207, shall not exceed 10 picocuries per gram (pCi/g).

(c) All phosphogypsum distributed in commerce for use pursuant to this section by the owner or operator of a phosphogypsum stack shall be

accompanied by a certification document which conforms to the requirements of Sec. 61.208(a).

(d) Each distributor, retailer, or reseller who distributes phosphogypsum for use pursuant to this section shall prepare certification documents which conform to the requirements of Sec. 61.208(b).

(e) Use of phosphogypsum for indoor research and development in a laboratory must comply with Sec. 61.205

En consecuencia, y atendiendo a todo lo indicado, en este capítulo se evaluarán las siguientes situaciones de riesgo:

- Exhalación de Rn en las balsas de fosfoyeso.
- Inhalación de aerosoles durante aplicación del fosfoyeso como enmienda.
- Exhalación de Rn en el suelo agrícola.
- Dosis por ingestión de alimentos de origen vegetal.
- Dosis por ingestión de alimentos de origen animal (criados con forrajes y/o restos de co-

sechas, cangrejo rojo que pudiera prosperar en canales de drenaje,...)

- Acumulación de Cd en alimentos de origen vegetal

## 6.2. Exhalación de Rn en balsas de fosfoyeso

En este trabajo se han realizado 162 medidas de exhalación de  $^{222}\text{Rn}$ , distribuidas en 49 puntos de la balsa de fosfoyeso de Fertiberia con potencial uso agrícola, distinguiendo en ella tres áreas, según método EPA 115. Los valores, como cabía esperar, muestran una elevada dispersión ( $510 \pm 470$ ,  $250 \pm 270$  y  $360 \pm 170 \text{ Bq h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  para las zonas 1, 2, y 3, respectivamente), pero no superan el límite de  $2664 \text{ Bq h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  contemplado en la norma US-EPA para la retirada de material de un apilamiento de fosfoyeso.

## 6.3. $^{226}\text{Ra}$ en aerosoles resultantes de la aplicación de la enmienda con fosfoyeso

### 6.3.1. Introducción

Uno de los objetivos del proyecto consiste en determinar los niveles de  $^{226}\text{Ra}$  en aerosoles resultantes de la aplicación de la enmienda con fosfoyeso, así como sus posibles efectos radiológicos en los trabajadores expuestos a los mismos. De hecho, es generalmente reconocido que el trabajo con materiales que contienen relativamente bajos niveles de radionúclidos naturales puede implicar una dosis significativa en el trabajador. Así, en el Reino Unido, por ejemplo, la Comisión de Salud y Seguridad ha establecido que para actividades que impliquen la generación de polvo, si el material con que se trabaja contiene concentraciones de  $^{238}\text{U}$  o de cualquier descendiente suyo superiores a  $1 \text{ Bq/g}$ , dicho material debe ser considerado como radiactivo y sometido a control (Hipkin et al., 1998). Teniendo en cuenta que los niveles de  $^{226}\text{Ra}$  en la roca fosfática se encuentran entre  $1000$  y  $1300 \text{ Bq/kg}$  y que aproximadamente el 90 % de éste permanece en el fosfoyeso (Bolívar et al, 1996), el nivel citado anteriormente es alcanzado. Por otra parte, niveles de  $^{226}\text{Ra}$  muy superiores (hasta  $2000 \text{ Bq/kg}$ ) fueron de-

tectados en algunas muestras de fosfoyeso recogidas en Huelva (Martínez-Aguirre, 1991). Si a esto añadimos la radiotoxicidad del  $^{226}\text{Ra}$ , el trabajo realizado es relevante.

A continuación describimos los procedimientos experimentales empleados, para posteriormente realizar una breve descripción de los resultados obtenidos junto con algunos cálculos dosimétricos.

### 6.3.2. Experimental

Las muestras de aerosol fueron recogidas mediante un apropiado sistema de filtrado de aire. Este consistió en una bomba de vacío accionada por medio de un generador eléctrico; el portafiltro se situó a  $1.7 \text{ m}$  de altura sobre el suelo y se dispuso también un contador volumétrico para gases, a fin de conocer el volumen de aire filtrado. Los filtros empleados son de  $0.45 \mu\text{m}$  de tamaño de poro y fueron pesados antes y después de su uso a fin de poder determinar la cantidad de polvo en suspensión. Se recogieron también muestras en la cabina del tractor que realizó la enmienda con fosfoyeso. Para ello se fijó el portafiltros en el espejo retrovisor exterior.

La materia sólida recogida en cada filtro fue sometida a un ataque ácido con nítrico y clorhídrico a fin de disolverla. A continuación la disolución obtenida fue enrasada a  $500 \text{ ml}$  y neutralizada con  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Posteriormente, para extraer el Ra se empleó un procedimiento radioquímico convencional consistente en la coprecipitación del radio con Ba en forma de sulfatos (Periáñez y García-León, 1993). El precipitado de Ba-Ra obtenido tras el proceso fue medido en un detector proporcional de flujo de gas y bajo fondo previamente calibrado en eficiencia total frente a espesor másico (Periáñez y García-León, 1993).

### 6.3.3. Resultados y discusión

Los resultados obtenidos en las medidas se resumen en la [Tabla 6.2](#), donde  $<LD$  significa que la actividad está por debajo del límite de detección y donde  $M$  es la concentración de partículas en el aire, determinada a partir de la masa recogida en el filtro y el volumen de aire filtrado.

Existen en la literatura pocos trabajos relativos al contenido de  $^{226}\text{Ra}$  en aerosoles. Así por ejemplo, en una localidad semirural cercana a Munich (Hotzl y Winkler, 1987), la concentración media detectada durante los años 1983-85 fue de  $1.2 \mu\text{Bq/m}^3$ , sien-



Tabla 6.2.  
Medidas de actividad de  $^{226}\text{Ra}$  en los filtros de aerosoles tomados durante la aplicación de fosfoyeso.

muestra	A (Bq/m <sup>3</sup> )	Error (%)	recolección	M (g/m <sup>3</sup> )
F1	<LD	-	Blanco, en finca	0.00582
F2	<LD	-	Enmienda yeso, en cabina	0.00236
F3	$1.87 \times 10^{-4}$	38	Enmienda yeso, en cabina	0.00156
F4	$1.89 \times 10^{-4}$	25	Esp. remolacha, en cabina	0.00250
F5	$2.49 \times 10^{-4}$	16	Esp. remolacha, en cabina	0.00256
F6	<LD	-	Esp. remolacha, pie de parcela	0.00577
F7	$3.80 \times 10^{-4}$	13	Enmienda yeso, pie de parcela	0.00207
F8	<LD	-	Ventana de laboratorio	0.00079

do la correspondiente concentración de partículas media de  $59 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Niveles inferiores se han detectado en los Estados Unidos:  $0.6 \mu\text{Bq}/\text{m}^3$  (UNSCEAR, 2000). Concentraciones ligeramente superiores, de  $2.9$  a  $9.3 \mu\text{Bq}/\text{m}^3$ , han sido medidas durante observaciones realizadas a lo largo de 10 años en un entorno rural de Japón (Yunoki et al., 1995). En Polonia se han medido las concentraciones de  $^{226}\text{Ra}$  a diferentes niveles desde el suelo hasta la tropopausa (11 km de altura) y se han obtenido valores que se encuentran desde  $3.28 \mu\text{Bq}/\text{m}^3$  en la superficie a  $12.3 \mu\text{Bq}/\text{m}^3$  en la tropopausa (Kownacka et al., 1999). También en Polonia, en la ciudad de Lodz, se ha detectado una concentración media de  $1.56 \mu\text{Bq}/\text{m}^3$ , siendo la concentración media de polvo en suspensión de  $53.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Bem et al., 2004). Finalmente, la actividad de  $^{226}\text{Ra}$  obtenida en la ciudad griega de Tesalónica fue de  $0.87 \mu\text{Bq}/\text{m}^3$  para una concentración de polvo de  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Papastefanou et al., 1999). Todos estos datos, por otra parte, están en concordancia con el nivel de referencia definido por UNSCEAR (2000) para la concentración de  $^{226}\text{Ra}$  en aire, el cual es de  $1 \mu\text{Bq}/\text{m}^3$  para una concentración típica de polvo en suspensión a nivel del suelo de  $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Si comparamos los valores de actividad obtenidos en nuestras medidas con los arriba indicados, se puede observar que son dos órdenes de magnitud superiores. Ello no debe sorprender pues se ha encontrado que los niveles de  $^{226}\text{Ra}$  en aire están co-

rrrelacionados con la concentración de polvo en suspensión (Hotzl y Winkler, 1987) y, como también puede observarse en la [tabla 6.2](#), las concentraciones de polvo en suspensión son también dos órdenes de magnitud más altas que las típicas a nivel del suelo. Como es lógico, esto se debe a la acción de aplicación de la enmienda de fosfoyeso con el tractor, que resuspende una considerable cantidad de polvo desde el suelo.

Por otra parte, se observa también que las mayores concentraciones de  $^{226}\text{Ra}$  se obtienen en la parcela tratada con fosfoyeso, a pie de parcela. Considerando, como hemos indicado, que esta concentración es dos órdenes de magnitud superior a los valores típicamente detectados en otros ambientes rurales y urbanos, es relevante realizar algunos cálculos dosimétricos para trabajadores expuestos al polvo de esta parcela.

Los cálculos de dosis se han realizado por dos vías, ingestión de polvo (tragando saliva) e inhalación. En el primer caso, la dosis resultante oscila desde  $5.5\text{-}7.5 \times 10^{-5}$  mSv/a en la cabina abierta del tractor hasta  $11 \times 10^{-5}$  mSv/a a pie de parcela. Para dichos cálculos se ha supuesto una permanencia de 8 horas diarias durante 100 días en el año. En el segundo caso, la dosis resultante es de  $55.6 \mu\text{Sv}/\text{a}$  suponiendo una tasa de respiración estándar de  $1.6 \text{ m}^3/\text{h}$  con la misma permanencia. Las dosis resultantes no son significativas en ninguna de las dos situaciones.

## 6.4. Exhalación de $^{226}\text{Rn}$ en el suelo agrícola

El estudio de la exhalación de  $^{222}\text{Rn}$  en los suelos de la finca experimental se ha presentado en el capítulo 4. Los resultados se resumen en la tabla 4.23. En las cuatro campañas de medida distribuidas entre septiembre de 2004 y febrero de 2006, la tasa de exhalación media en las parcelas tratadas con fosfoyeso ha resultado superior a la correspondiente en las parcelas de control, si bien la dispersión de los datos no permite concluir diferencias significativas en el periodo de estudio. En el periodo de observación, los valores medios de la tasa de exhalación en las subparcelas con fosfoyeso resultan de  $34 \text{ Bq h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  frente a  $24 \text{ Bq h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  en las parcelas de control. Estas tasas de exhalación, por otra parte, no superan los valores típicos de referencia para suelos (entre  $40$  y  $200 \text{ Bq h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ; Dueñas *et al.*, 1997). No obstante, en el trabajo se evidencia, como no podía ser de otra forma, que la aplicación de fosfoyeso incrementa los niveles de  $^{226}\text{Ra}$  en el suelo, y siendo este radionúclido el progenitor del  $^{222}\text{Rn}$  la tasa de exhalación se ha de ver afectada. En este trabajo lo que se ha mostrado es la imposibilidad de distinguir de forma significativa este incremento de la variabilidad natural de esta magnitud, dentro del diseño y duración del experimento. Cabe preguntarse, pues, cuáles serían las eventuales consecuencias en un escenario de aplicación continuada del fosfoyeso durante largos periodos de tiempo. Para responder a esta pregunta debe definirse un escenario plausible en un ámbito temporal dado, y deben tenerse presentes las siguientes consideraciones:

- La situación de riesgo radiológico viene determinada por la concentración de  $^{222}\text{Rn}$  en aire. En espacios abiertos dicha concentración depende de las condiciones geológicas y climáticas de meso y macroescala, más que de la tasa de exhalación de radón en el punto de observación.
- Con las prácticas agrícolas habituales de la zona, el fosfoyeso se aplica distribuyéndolo en el horizonte del suelo de 0-30 o 0-50 cm.
- Los resultados de este trabajo muestran la existencia de procesos de redistribución en la columna del suelo que resultan en la transferencia a la zona sub-superficial de parte de los radionúclidos incorporados con el fosfoyeso. Más allá de evidenciar la existencia de estos

procesos, en el ámbito de este trabajo no se han desarrollado métodos de cálculo que permitan predecir cuantitativamente como ocurrirá la distribución de aportes futuros.

- La exhalación de  $^{222}\text{Rn}$  depende de la concentración de  $^{226}\text{Ra}$  en suelo y de la textura y estructura de éste. En situación de recalificación del uso del suelo a urbanizable, no pueden trasladarse directamente las tasas de exhalación previstas para suelos agrícolas roturados.

A efectos de una estimación conservadora de los eventuales riesgos en una escala razonable, se considerará la aplicación de fosfoyeso a las dosis habituales ( $20 \text{ Mg ha}^{-1}$  cada dos años) a lo largo de 100 años. Nótese que cabría esperar que la necesidad de enmienda se limitase en el tiempo a medida que el suelo alcance un nivel de recuperación aceptable.

Asumiendo que, en el peor de los casos, todo el aporte quedase limitado a la capa de 0-30 cm del suelo, la concentración de  $^{226}\text{Ra}$  en éste alcanzaría los  $200 \text{ Bq/kg}$ . Asumiendo que la tasa de exhalación de  $^{222}\text{Rn}$  resulte proporcional a la concentración de  $^{226}\text{Ra}$  en este horizonte del suelo, la tasa media anual se situaría en los  $160 \text{ Bq h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ , aún dentro del rango de valores ambientales normales de entre  $40$  y  $200 \text{ Bq h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  (Dueñas *et al.*, 1997). No obstante, el  $^{226}\text{Ra}$  presenta una alta tasa de dispersión hacia horizontes más profundos del suelo, con tendencia a la homogeneización de las concentraciones en el perfil del suelo, de modo que el cálculo anterior no dejaría de ser una sobreestimación de la tasa de exhalación de  $^{222}\text{Rn}$ . Nótese finalmente que, si bien en este escenario de mantenimiento de las actuales prácticas de enmienda durante 100 años la exhalación de  $^{222}\text{Rn}$  aún se mantendría dentro de niveles no preocupantes, las situaciones de riesgo serían mayores por otras vías de exposición, según se analizará en lo que sigue.

## 6.5. Ingestión de alimentos de origen vegetal cultivados en la zona

La transferencia de radionúclidos y metales pesados desde el suelo hasta la planta varía enormemente en función del comportamiento químico del analito estudiado, de las características del suelo y, muy especialmente, del tipo de cultivo, con una desigual acumulación en la parte generativa y no generativa.

En este trabajo nos hemos limitado al estudio de las transferencias radionúclidos y metales pesados al tomate industrial, como paradigma de cultivo representativo de la zona y destinado al consumo humano.

### Riesgos por acumulación de Cd

Las concentraciones de Cd encontradas en los tomates cultivados en la zona (véase capítulo 5, muestreo de campo) se encuentran entre 6 y 22 ppb –referidas a peso fresco–, por debajo del límite máximo de 50 ppb establecido por el Reglamento (CE) 466/2001 para este tipo de alimentos. Estas concentraciones resultan, por otra parte, superiores a las encontradas en tomates de otros orígenes (véase capítulo 5, muestreo de mercado).

En el escenario antes dibujado de mantenimiento de las actuales prácticas de enmienda durante 100 años, si se asume que todo el Cd aportado permaneciese en el horizonte 0-30 cm, resultaría que las concentraciones de este elemento en suelo superarían las 0.6 ppm. El aporte asociado al fertilizante fosfatado puede representar entre 2 y 3 g por ha y año, mientras que la extracción del cultivo puede ser del orden de 1-2 g por ha y año. Estas cantidades son despreciables frente al aporte promedio de 17 g por ha y año asociado a la enmienda. Las pérdidas por lixiviado son igualmente despreciables. En este escenario la concentración de 0.6 ppm en suelo aún esta por debajo del PNEC fijado en 1 pmm para este elemento. Por otra parte, la concen-

tración en fruto, si se puede extrapolar la regresión lineal presentada en la figura 5.13, llegaría a concentraciones próximas ya al límite de 50 ppb.

### Riesgos por acumulación de radionúclidos de la serie del $^{238}\text{U}$

En el capítulo anterior presentamos los resultados de las medidas de concentraciones de varios radionúclidos en las muestras de tomate correspondientes a los ensayos en microparcelas. La Tabla 6.3 resume las concentraciones medias en suelos y en fruto para distintos tratamientos, así como el cálculo de los correspondientes factores de concentración (definidos como el cociente de concentración en fruto –en base a peso seco– y la concentración en suelo).

Ya hemos comentado que la acumulación de radionúclidos en planta varía enormemente en función del isótopo, del suelo y del cultivo. En este trabajo nos hemos limitado al estudio del tomate industrial, por lo que no podemos realizar una estimación rigurosa de dosis radiactiva por ingestión de alimentos cultivados en la zona. Lo que planteamos aquí, limitándonos a un solo cultivo, ha de entenderse como un *problema de Fermi*, en el que el objetivo es aproximarse al orden de magnitud de la solución. Si la contribución a la dosis así calculada quedase muy por debajo de los niveles máximos admisibles se puede descartar la situación de riesgo. Para dosis calculadas que resulten próximas o

**Tabla 6.3.** Concentraciones de radionúclidos en muestras de tomate (CF) (referidas a peso seco) y muestras de suelo (CS), así como factores de concentración asociados (Fc), definidos como el cociente entre ambas.

Isotopo	Tratamiento	C.S. (Bq/kg)	C.F. (Bq/kg)	Fc	Error Fc
$^{238}\text{U}$	T3	25	0,15	0,006	0,003
$^{210}\text{Po}$	C	29	0,44	0,015	0,002
$^{210}\text{Po}$	T1	31	0,66	0,021	0,011
$^{210}\text{Po}$	T2	37	1,34	0,036	0,023
$^{210}\text{Po}$	T3	56	0,81	0,014	0,004
$^{210}\text{Pb}$	T2	43	2,87	0,07	0,03
$^{210}\text{Pb}$	T3	62	10,13	0,16	0,05

superiores a dichos niveles límites procedería un estudio más amplio.

El cálculo de la dosis por ingestión de alimentos,  $E$  (dada en  $\text{Sv año}^{-1}$ ) se realiza a partir de la siguiente expresión,

$$E = Q C D_F$$

dónde  $C$  es la concentración ( $\text{Bq kg}^{-1}$ ) en los alimentos,  $D_F$  es un factor de conversión a dosis de la irradiación interna por ingestión (dado en  $\text{Sv Bq}^{-1}$ ) que depende del radioisótopo en cuestión (véase [Tabla 6.4](#)), y  $Q$  en la ingesta anual de alimento ( $\text{kg/año}$ ).

El consumo de hortalizas y verduras frescas en los hogares españoles se sitúa en los 80.5 kg por persona y año, según un informe realizado por el Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (referido al período julio 2005 a junio de 2006).

Como grupo de control definiremos a la población que consuma hortalizas y frutas frescas procedentes exclusivamente de los suelos de las marismas con enmiendas de fosfoyeso. Se asumirá que la concentración de radionúclidos encontrada en los tomates es representativa de la concentración media que pueda encontrarse en estos alimentos.

En la [Tabla 6.4](#) se recogen los datos de concentraciones de los radionúclidos de interés (aquellos cuyas concentraciones pueden verse incrementadas por

la aplicación del fosfoyeso) determinadas en muestras de tomate industrial (referidas a peso seco, y correspondientes a muestras del cultivo de control), como representativas de las concentraciones que en la actualidad puedan encontrarse en tomates cultivados en la zona ( $C_1$ ). Nótese que para el  $^{226}\text{Ra}$  y los isótopos de uranio se reportan los respectivos límites de detección. Teniendo en cuenta la conversión de peso fresco a peso seco, se puede calcular la contribución a la dosis por ingestión debida a cada radionúclido y la contribución global, que resulta de  $9,6 \mu\text{S año}^{-1}$ . El límite máximo permitido de contribución a dosis anual (sobre el fondo ambiental) se fija en  $1 \text{ mSv año}^{-1}$ . Por tanto, los niveles actuales de contribución a la dosis radiactiva por esta vía de exposición están dos órdenes de magnitud por debajo de los niveles máximos globales permitidos (estos niveles máximos se refieren a todas las vías de exposición).

En la misma [Tabla 6.4](#) se presentan las concentraciones máximas esperadas en el horizonte 0-30 cm del suelo a consecuencia de la aplicación del fosfoyeso en las dosis actuales y durante 100 años (asumiendo que todo el aporte se quedase en ese horizonte del suelo). A partir de estas concentraciones, y utilizando los factores de concentración de la [Tabla 6.3](#), se pueden estimar las concentraciones,  $C_2$ , que se alcanzarían en fruto (tomate industrial). Nótese que para el  $^{226}\text{Ra}$  se ha aplicado una proporcionalidad directa utilizando como valor de concen-

**Tabla 6.4.** Estimación de dosis por ingestión de tomate industrial para varios radionúclidos aportados por el fosfoyeso. Factores de conversión a dosis de la irradiación interna por ingestión ( $D_F$ ), concentraciones actuales en tomate industrial,  $C_1$ , (referidas a peso seco, y correspondientes a cultivo de control), concentraciones máximas en suelo estimadas en suelo tras 100 años de aplicación continuada de enmienda a las dosis actuales,  $C_{S2}$ , concentraciones estimadas en fruto en ese tiempo, determinadas a partir de los factores de concentración de la [Tabla 6.3](#),  $C_2$ , y estimación de la contribución a la dosis anual actual,  $E_1$  y pasados 100 años,  $E_2$ .

	$DF$ (Sv/Bq)	$C1$ (Bq/kg)	$E1$ (Sv/año)	$Cs2$ (Bq/kg)	$C2$ (Bq/kg)	$E2$ (Sv/año)
238-U	6,30E-08	0,0125	3,80E-09	57	0,34	1,03E-07
234-U	7,00E-08	0,0125	4,23E-09	57	0,34	1,15E-07
226-Ra	3,00E-07	0,0002	2,90E-10	200	0,0013	1,93E-09
210-Pb	1,40E-06	1,29	8,72E-06	180	21	1,40E-04
210-Po	4,30E-07	0,44	9,20E-07	170	4	1,40E-04
Sumas			9,65E-06			1,48E-04
$Q = 80,5 \text{ kg/año (fresco)}$						

Tabla 6.5

Estimación de dosis por ingestión de cangrejo rojo, para varios radionúclidos aportados por el fosfoyeso. Factores de conversión a dosis de la irradiación interna por ingestión ( $D_F$ ), concentraciones actuales en aguas de drenaje,  $C_w$ , factores de concentración para crustáceos,  $F_c$  (NRPB, 1987), concentraciones calculadas en cangrejo,  $C_1$ , y estimación de la contribución a dosis anual actual,  $E_1$ .

	$D_F$ (Sv/Bq)	$C_w$ (Bq/L)	$F_c$ (L/kg)	$C_1$ (Bq/kg)	$E_1$ (Sv/año)
238-U	6,30E-08	0,15	3,00E+01	4,50E+00	5,67E-06
234-U	7,00E-08	0,15	3,00E+01	4,50E+00	6,30E-06
226-Ra	3,00E-07	4,40E-03	1,00E+03	4,50E+00	2,64E-05
210-Pb	1,40E-06 n.m.		1,00E+03		
210-Po	4,30E-07 n.m.		5,00E+03		
Sumas					3,84E-05
$Q = 20 \text{ kg/año (fresco)}$					

tración actual el límite de detección. Se puede calcular así la contribución a la dosis por ingestión que recibiría un miembro del grupo de control dentro de 100 años,  $E_2$ , que resulta de  $0.15 \text{ mSv año}^{-1}$ . Esta contribución sigue siendo pequeña, pero ya procedería realizar un estudio con más nivel de detalle que el aquí realizado.

### Otras contribuciones a la dosis por ingestión

Consideraremos contribuciones a la dosis anual recibida por el grupo de control debido a la ingestión de alimentos de origen animal (criados con forrajes y/o restos de cosechas, cangrejo rojo que pudiera prosperar en canales de drenaje,...). La acumulación en tejido animal de los radionúclidos varía enormemente en función del isótopo, la forma en que está presente en el alimento, y es distinta para cada tejido. En el ámbito de este proyecto no se ha abordado de forma directa esta problemática, por lo que hemos de limitarnos a un enfoque tipo *problema de Fermi*.

Consideraremos en particular la dosis por ingestión de cangrejo rojo que pudiera prosperar en canales de drenaje (en realidad esta especie prospera en el margen derecho del río, y no es habitual en esta zona), como vía más crítica. Se asumirá un consumo de cangrejo rojo a razón de 20 kg anuales (4 veces más que el consumo medio de moluscos y crustáceos en el suroeste de España). La concentración se determinará a partir de las concentraciones medidas en las aguas de drenaje (campaña de al-

godón de 2005) y de los factores de concentración recomendado para crustáceos ( $F_c = 3.0 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  para  $^{238}\text{U}$  y  $F_c = 1.0 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  para  $^{226}\text{Ra}$ , según NRPB, 1987). La estimación de dosis, cuyo detalle se da en la [tabla 6.5](#), no supera los  $0,04 \text{ mSv año}^{-1}$ . Este resultado está claramente por debajo del valor límite recomendado. Nótese que en este trabajo no se ha determinado la concentración de  $^{210}\text{Po}$  en aguas de drenaje. Si se asumen concentraciones de este radionúclido similares a las de  $^{226}\text{Ra}$ , el resultado de la estimación de dosis anterior se duplicaría, pero estando aún así un orden de magnitud por debajo de los valores límiteS establecidos.

## 6.6. Conclusiones

Nos centraremos en esta sección en la revisión de las conclusiones más relevantes que pueden extraerse de la presente evaluación sobre seguridad radiológica y alimentaria en el uso del fosfoyeso como enmienda cálcica en los suelos salino-sódicos de las marismas del Guadalquivir. No entraremos en evaluar sus efectos agronómicos, por no ser este el objeto del presente proyecto, si bien se han mostrado evidencias de que las dosis habituales ( $20 \text{ Mg ha}^{-1}$ ) con las prácticas agrícolas actuales, y en especial con el actual manejo del agua, no están consiguiendo desplazar el Na del complejo de cambio en las cantidades previstas con la enmienda. Nos limitamos igualmente a la aplicación agrícola del fosfoyeso, que debiera realizarse con las garantías

suficientes para que el material no sea derivado hacia otros usos no previstos.

El estado actual de los suelos refleja un enriquecimiento (con respecto a capas más profundas del suelo) en la capa arable (0-30 cm) de  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Po}$ , isótopos de uranio y Cd (y, presumiblemente,  $^{210}\text{Pb}$ ), como consecuencia de las aplicaciones históricas de fosfoyeso. El estudio de las razones isotópicas en las capas más profundas del suelo (30-90 cm) indica que los anteriores elementos, aportados por la enmienda, también alcanzan esta zona del suelo.

En la situación actual las concentraciones de isótopos de uranio en las aguas de drenaje, si bien no representan ninguna preocupación desde el punto de vista medioambiental, sí son superiores a las que pueden encontrarse en la mayoría de sistemas acuáticos naturales no perturbados.

En la situación actual, las concentraciones de Cd encontradas en tomate industrial cultivado en la zona, si bien están dentro de los límites máximos permitidos por la normativa europea, son mayores que las encontradas en tomates de boca procedentes de otras zonas (muestreados en mercado).

La exhalación de  $^{222}\text{Rn}$  en las balsas de fosfoyeso está dentro de los límites permitidos por la norma USEPA, y la tasa de exhalación de este gas en los suelos de la finca experimental está dentro del rango de valores normales-bajos de referencia.


La aplicación de fosfoyeso, según las prácticas habituales en la zona, supone una contribución insignificante a la dosis recibida por los trabajadores (por inhalación/ingestión de aerosoles).

La contribución a la dosis radiactiva por ingestión de alimentos producidos en la zona se encuentra en la actualidad muy por debajo de los límites máximos permitidos.

La aplicación de fosfoyeso podría continuarse, en las dosis habituales, durante algunas décadas, sin que suponga riesgo para las personas o el medio ambiente.


En una aplicación más prolongada, la primera situación de preocupación se produciría por el incremento de la concentración de Cd en suelo y en tejido vegetal, pudiéndose vetar para consumo humano parte de la producción agrícola de la zona (la acumulación en planta depende del cultivo). Esta consideración se hace en función de los niveles de concentraciones máximas actualmente contemplados en la norma. Eventuales revisiones de la norma aminorando los niveles de concentraciones máximas permitidas reduciría el plazo para entrada en situación de riesgo.

La evaluación sobre seguridad radiológica debiera revisarse en una situación de aplicación de fosfoyeso prolongada durante varias décadas. También en esta situación debiera prestarse atención a la recalificación del uso del suelo.



## 7. ACTIVIDAD 7

# Análisis y divulgación de los resultados



## 7. ACTIVIDAD 7. Análisis y divulgación de los resultados



## Publicaciones

### Revistas científicas internacionales

- S. M. Enamorado, M. D. Hurtado, L. Andreu, F. Martínez, J. Sánchez, A. Delgado and J.M. Abril. Development of a recording water-flow meter using ultrasonic measurement of water levels in a slotted U-pipe. *Agricultural Water Management*. (2006, in press).

Se han presentado las siguientes **comunicaciones a congresos**:

- J.M. Abril, R. García-Tenorio, S. Enamorado, O. Polvillo, A. Delgado, L. Andreu, S. Hurtado, M. Villa, R. Perriñez, G. Manjón. Radiological assessment of the agriculture use of phosphogypsum in SW Spain. Results of a three-year field experiment. V INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NATURALLY OCCURRING RADIOACTIVE MATERIALS. NORM V. Sevilla 03/07 (Aceptado).
- J.M. Abril, R. García-Tenorio, S. Hurtado, I. Vioque, J. Mantero. Extensive  $^{222}\text{Rn}$  exhalation measurements in phosphogypsum stacks from SW Spain using charcoal canisters. V INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NATURALLY OCCURRING RADIOACTIVE MATERIALS. NORM V. Sevilla 03/07 (aceptado).
- S. Enamorado, J.L. Mass, J.M. Quintero, O. Polvillo, R. Perriñez, J.M. Abril and A. Delga-

do.  $^{238}\text{U}$  and  $^{226}\text{Ra}$  uptake by industrial tomatoes in a plant pot array experiment with phosphogypsum-amended soils. V INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NATURALLY OCCURRING RADIOACTIVE MATERIALS. NORM V. Sevilla 03/07 (aceptado).

### Otras publicaciones

Se han dirigido varios Proyectos Fin de Carrera en la titulación de Ingeniería Técnica Agrícola, Explotaciones Agropecuarias, impartida en la EUITA de la Universidad de Sevilla. Los proyectos, de la modalidad de trabajos de investigación, están vinculados al presente proyecto IFAPA. Los trabajos, una vez defendidos, quedan depositados para libre consulta en la Biblioteca de la Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Agrícola de la Universidad de Sevilla.

- PFC: Puesta a punto, instalación y ensayo de un sistema automatizado de control de drenaje en el sector BXII de las Marismas de Lebrija. Alumno: Juan Francisco Santos Rodríguez. Directores: J.M. Abril y S.M. Enamorado. Defensa: Octubre 2005.
- PFC: Efectos de la aplicación de enmiendas de fosfoyeso en los contenidos de radionúclidos y metales pesados en suelos agrícolas de las Marismas de Lebrija. Alumno: José Haro Fernández. Directores: J.M. Abril y M.D. Hurtado. Defensa: Septiembre 2006.



## 8. Bibliografía

## 8. Bibliografía

- Alcordero IS y Rechcigl JE. 1993. Phosphogypsum in agriculture: a review. *Adv. Agron.* 49: 55-118.
- Alcordero IS, Rechcigl JE, Littell RC, Alva AK y Roessler CE. 1998. Agro-environmental impact of high rates of phosphogypsum applied to bahiagrass pasture on a Florida Spodosol soil. En Brown S et al. (ed) Beneficial co-utilization of agricultural, municipal and industrial by-products. Kluwer Academic Publ. Dordrecht, the Netherlands.
- Alcordero I.S., J.E. Recheigl, C.E. Roessler & R.C. Littell. 1999. Radiological impact of phosphogypsum applied to soils under bahiagrass pasture. *J. Environ. Qual.* 28: 1555-1567.
- Andreu L, Vaz R, Moreno F, y Cabrera F. 1996. Evolución de la salinidad de las Marismas de Lebríja. Comunicaciones del III Simposium sobre el agua den Andalucía Vol III: 33-42.
- Appelboom, T. W. 2004. Effects of In-Stream Processes on the Fate of Nitrogen and Phosphorous in Drainage Canals of Forested Watersheds. PhD. Dissertation etd-05102004-14105. North Carolina State University.
- Bem H., Olszewski M., Bysiek M. y Gluba T. (2004). Evaluation of the coal combustion input to the  $^{226}\text{Ra}$  ground-level air concentration in the Lodz city, Poland. *Nukleonika* 49, 167-171.
- Bolívar J.P., García-Tenorio R. y García-León M. (1996). On the fractionation of natural radioactivity in the production of phosphoric acid by the wet acid method. *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry* 241, 77-78.
- Bolívar, J.P., R. García-Tenorio & M. García-León. 1996a. On the fractionation of natural radioactivity in the production of phosphoric acid by the wet acid method. *J. Radionucl. Chem., Letters.* 214 (4): 77-78.
- Bolívar, J.P., R. García-Tenorio & M. García-León. 1996b. Radioactive impact of some phosphogypsum piles in soils and salt marshes evaluated by  $\gamma$ -ray spectrometry. *Appl. Radiat. Isot.* 47: 1069-1075.
- Bolívar, J.P. 2003. Comunicación personal.
- Cancio D., J. Gutiérrez, M.C. Ruiz & A. Sainz. 1993. Radiological considerations related with the restoration of a phosphogypsum disposal site in Spain. International Symposium on Remediation and Restoration of Radioactive-contaminated Sites in Europe. Commission of the European Communities, Antwerp-Belgium.
- Chang MH, Yasee SM y Naeem M. 1991. Reclamation of saline-sodic soils by gypsum under tile drainage system. *J. Drain Irrig.* 3: 25-32.
- CIEMAT (1989). Evaluación radiológica de la industria de fosfatos de Huelva. Informe para el CSN. Grupo PRYMA.
- CSIC (2003). V Informe sobre Impacto Ambiental en Huelva ([www.csic.es](http://www.csic.es)).
- Cope y Evans 1985
- Delgado A y Torrent J. 1999. the release of phosphorus from heavily fertilized soils to dilute electrolytes: effect of soil properties. *Agronomie* 19: 395-404.
- Delgado A y Torrent J. 2000. Phosphorus forms and desorption patterns in heavily fertilized calcareous and limed soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* (en prensa).
- Delgado A, Uceda I, Kassem S, Andreu L y del Campillo MC. 2000a. Available phosphorus in marsh soils amended with phosphogypsum. III International Congress of the European Society for Soil Conservation.
- Delgado A, Uceda I, del Campillo MC, Andreu L y Kassem S,. 2000b. changes in Olsen P in reclaimed marsh soils amended with phosphorus fertilizer, sodium chloride and gypsum. III International Congress of the European Society for Soil Conservation.
- Delgado A., Uceda I., Andreu L., Kassem S. y M.C. del Campillo. 2002. Fertilizer phosphorus recovery from gypsum-amended, reclaimed calcareous marsh soils. *Arid Land Res. Man.* 16: 319-334.
- Domínguez, R., Del Campillo, M.C., Peña, F., Delgado, A. 2001. Effect of soil properties and reclamation practices on phosphorus dynamics in reclaimed calcareous marsh soils from the Guadalquivir Valley, SW Spain. *Arid Land Res. Man.* 15, 203-221.
- Dueñas, C., M. C. Fernández, J. Carretero and E. Liger. 1997. Measurement of  $^{222}\text{Rn}$  in soil concentrations in interstitial air. *Applied Radiation and Isotopes*, Volume 47, Issues 9-10, 841-847.
- El-Mrabet R, Abril JM, Periañez R., Manjón G, García-Tenorio R, Delgado A y Andreu L. 2003. Phosphogypsum Amendment Effect on Radionuclide Content in Drainage Water and Marsh Soils from Southwestern Spain. *J. Environ. Quality* 32:1262-1268.
- Gal M, Arcan L, Shainberg I y Keren R. 1984. Effect of exchangeable sodium and phosphogypsum on crust structure-scanning electron microscope observations. *Soil Sci. Soc. Am J.* 48: 872-878.
- García-León, M., A. Martínez-Aguirre, R. Periañez, J.P. Bolívar & R. García-Tenorio. 1995. Levels and behaviour of natural radioactivity in the vicinity of phosphate fertilizer plants. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 197 (1): 173-184.
- Grobbelaar JU y House WA. 1995. Phosphorus as a limiting resource in inland waters; interactions with nitrogen. En Tiessen H (Ed) Phosphorus in global environment. John Wiley & Sons, Chichester, Inglaterra.
- Hipkin J., Paynter R.A. Y Shaw P.V. (1998). Exposures at work to ionising radiation due to the use of naturally occurring radioactive materials in industrial processes. *Applied Radiation and Isotopes* 49, 205-209.
- Hotzl H. y Winker R. (1987). Activity concentrations of  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{40}\text{K}$  y  $^7\text{Be}$  and their temporal variations in surface air. *Journal of Environmental Radioactivity* 5, 445-458.

- Hurtado S.J., 2004. Análisis de la Respuesta de Espectrómetros Gamma de Fondo Bajo y su Simulación Mediante el Método de Monte Carlo. Tesis Doctoral. Dpto. Física Atómica, Molecular y Nuclear, Universidad de Sevilla.
- Hurtado S.J., García-León, M. and García-Tenorio, R. 2004. Monte Carlo Simulation of the Response of a Germanium Detector for Low-Level Spectrometry Measurements Using Geant4. *Applied Radiation and Isotopes*. Vol. 61. Núm. 2-3. 2004. Pag. 139-143.
- Johnson, C.W., Copp, H.D., Tiney, E.R. 1966. Drop-box weir for sediment-laden flow measurement. *J. Hydraul.* 92,165-190.
- Kanwar, R.S., Baker, J.L., Baker, D.G. 1988. Tillage and split fertilization effects on subsurface drainage water quality and corn yield. *ASAE*. 31, 453-460.
- Khan, A.H., Ong, C.K. 1997. Design and Calibration of Tipping Bucket System for Field Quantification. *J. Soil Water Cons.* 52, 437-443.
- Kingston, H.M. and Haswell, S. 1997. Microwave enhanced chemistry. ACS Professional Reference Book Series; American Chemical Society, Washington, D.C.
- Kownacka L., Jaworowski Z. Y Zajac B. (1999). Measurement of concentration of  $^7\text{Be}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{134,137}\text{Cs}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{226}\text{Ra}$  in the tropospheric and lower stratospheric air in 1997 and 1998. Informe CLOR 138, Central Laboratory for Radiological Protection, Warsaw.
- López-Bruna D y Aragües R. 1996. Efecto del yeso y fosfoyeso sobre la estabilidad estructural de cinco suelos de Monegros II regados con un simulado de lluvia. *Invest. Agr.: Prod. Prot. Veg* 11(1): 101-116
- Martínez-Aguirre A. (1991). Radioactividad natural en diversos compartimentos naturales de Andalucía. Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla.
- Martínez-Aguirre, A. & M. García-León. 1994. Radioactive impact of phosphate ore processing in a wet marshland in southwestern Spain. *J. Environ. Radioactivity*. 34 (1): 45-57.
- May DA y Mortvedt JE. 1986. Crop response to soil applications of phosphogypsum. *J. Environ. Qual.* 15: 78-81
- Moreno F, Andreu L, Martín Aranda J, Vachaud G, Ferreres E. 1992. Irrigation in a reclaimed salt affected soil in SW Spain. *Proceeding of the International Symposium on Strategies for Utilizing Salt Affected Land I*: 169-178
- Mullins GL y Mitchell CC. 1990. Use of phosphogypsum to increase yield and quality of annual forages. *Publ. No 01-048-084*. Florida Inst. of phosphate Re., Bartow
- Mulvanev 1996
- National Radiation Protection Board. 1987. Committed doses to selected organs and committed effective doses from intakes of radionuclides. NRPB, Chilton, UK.
- Novak, S. M., Banton, O., Schiavon, M. 2003. Modelling metolachlor exports in subsurface drainage water from two structured soils under maize (eastern France). *J. Hydrology*. 270, 295-308.
- Papastefanou C., Manalopoulou M., Stoulos S., Ioannidou A. y Gerasopoulos E. (1999). Background radiation measurement in the lower atmosphere before and after Chernobyl. *Journal of Environmental Radioactivity* 42, 87-92.
- Periáñez R. y García-León M. (1993). Ra isotopes around a phosphate fertilizer complex in an estuarine system at the southwest of Spain. *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry* 172, 71-79.
- Tucker 1954.
- REAL DECRETO 824/2005, de 8 de julio, sobre productos fertilizantes (BOE 171 de 19 de julio de 2005).
- REGLAMENTO (CE) No 466/2001 DE LA COMISION de 8 de marzo de 2001 (DOCE 16-3-2001).
- Soil Survey Staff 1998 Keys to soil taxonomy, 8<sup>th</sup> edn. US Government Print Office Washington.
- UNSCEAR (2000). Exposures from natural radiation sources. Informe a la Asamblea General de Naciones Unidas con anexos científicos. Nueva York.
- Ryden JC, Syers JK y Tillman RW. 1987. Inorganic anion sorption and interactions with phosphate sorption by hydrous ferric oxide gel. *J. Soil Sci.* 38: 211-217.
- USEPA Method 3051. MICROWAVE ASSISTED ACID DIGESTION OF SEDIMENTS, SLUDGES, SOILS, AND OILS ([www.epa.gov](http://www.epa.gov)).
- USEPA Method 200.8. DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS IN WATERS AND WASTES BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA - MASS SPECTROMETRY. ([www.epa.gov](http://www.epa.gov)).
- USEPA (1992). Potential uses of phosphogypsum and associated risks. Background information document for 40 CFR 61 Subpart R. Natl. Emission Standards for Radon emissions from PG Stacks. USEPA 402-R92-002. USEPA. Washington. D.C.
- USEPA (1999). [http://www.epa.gov/radiation/neshaps/subpartr/subpartr.htm#Sec. 61.207](http://www.epa.gov/radiation/neshaps/subpartr/subpartr.htm#Sec.61.207) Radium- 226 sampling and measurement procedures.
- USEPA 40 CFR part 61, appendix B, Method 115. Monitoring for Radon-222 Emissions. ([www.epa.gov](http://www.epa.gov)).
- Yunoki E., Kataoka T., Michihiro K., Sugiyama H., Shimizu M. y Mori T. (1995). Background levels of  $^{238}\text{U}$  and  $^{226}\text{Ra}$  in atmospheric aerosols. *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry* 189, 157-164.

## PUBLICACIONES TÉCNICAS

1991

- 01 REVISIÓN SOBRE LOS MODELOS NUMÉRICOS RELACIONADOS CON EL ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS RADIACTIVOS.
- 02 REVISIÓN SOBRE LOS MODELOS NUMÉRICOS RELACIONADO CON EL ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS RADIACTIVOS. ANEXO 1. Guía de códigos aplicables.
- 03 PRELIMINARY SOLUBILITY STUDIES OF URANIUM DIOXIDE UNDER THE CONDITIONS EXPECTED IN A SALINE REPOSITORY.
- 04 GEOSTADÍSTICA PARA EL ANÁLISIS DE RIESGOS. Una introducción a la Geostatística no paramétrica.
- 05 SITUACIONES SINÓPTICAS Y CAMPOS DE VIENTOS ASOCIADOS EN "EL CABRIL".
- 06 PARAMETERS, METHODOLOGIES AND PRIORITIES OF SITE SELECTION FOR RADIOACTIVE WASTE DISPOSAL IN ROCK SALT FORMATIONS.

1992

- 01 STATE OF THE ART REPORT: DISPOSAL OF RADIOACTIVE WASTE IN DEEP ARGILLACEOUS FORMATIONS.
- 02 ESTUDIO DE LA INFILTRACIÓN A TRAVÉS DE LA COBERTERA DE LA FUA.
- 03 SPANISH PARTICIPATION IN THE INTERNATIONAL INTRAVAL PROJECT.
- 04 CARACTERIZACIÓN DE ESMECTITAS MAGNÉSICAS DE LA CUENCA DE MADRID COMO MATERIALES DE SELLADO. Ensayos de alteración hidrotermal.
- 05 SOLUBILITY STUDIES OF URANIUM DIOXIDE UNDER THE CONDITIONS EXPECTED IN A SALINE REPOSITORY. Phase II
- 06 REVISIÓN DE MÉTODOS GEOFÍSICOS APLICABLES AL ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DE EMPLAZAMIENTOS PARA ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS RADIACTIVOS DE ALTA ACTIVIDAD EN GRANITOS, SALES Y ARCILLAS.
- 07 COEFICIENTES DE DISTRIBUCIÓN ENTRE RADIONUCLEIDOS.
- 08 CONTRIBUTION BY CTN-JPM TO THE PSACON LEVEL-5 EXERCISE.
- 09 DESARROLLO DE UN MODELO DE RESUSPENSIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS. APLICACIÓN AL ÁREA DE PALOMARES.
- 10 ESTUDIO DEL CÓDIGO FFSM PARA CAMPO LEJANO. IMPLANTACIÓN EN VAX.
- 11 LA EVALUACIÓN DE LA SEGURIDAD DE LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS RADIACTIVOS. UTILIZACIÓN DE MÉTODOS PROBABILISTAS.
- 12 METODOLOGÍA CANADIENSE DE EVALUACIÓN DE LA SEGURIDAD DE LOS ALMACENAMIENTOS DE RESIDUOS RADIACTIVOS.
- 13 DESCRIPCIÓN DE LA BASE DE DATOS WALKER.

### Publicaciones no periódicas

PONENCIAS E INFORMES, 1988-1991.  
SEGUNDO PLAN DE I+D, 1991-1995. TOMOS I, II Y III.  
SECOND RESEARCH AND DEVELOPMENT PLAN, 1991-1995, VOLUME I.

1993

- 01 INVESTIGACIÓN DE BENTONITAS COMO MATERIALES DE SELLADO PARA ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS RADIACTIVOS DE ALTA ACTIVIDAD. ZONA DE CABO DE GATA, ALMERÍA.
- 02 TEMPERATURA DISTRIBUTION IN A HYPOTHETICAL SPENT NUCLEAR FUEL REPOSITORY IN A SALT DOME.
- 03 ANÁLISIS DEL CONTENIDO EN AGUA EN FORMACIONES SALINAS. Su aplicación al almacenamiento de residuos radiactivos
- 04 SPANISH PARTICIPATION IN THE HAW PROJECT. Laboratory Investigations on Gamma Irradiation Effects in Rock Salt.
- 05 CARACTERIZACIÓN Y VALIDACIÓN INDUSTRIAL DE MATERIALES ARCILLOSOS COMO BARRERA DE INGENIERÍA.
- 06 CHEMISTRY OF URANIUM IN BRINES RELATED TO THE SPENT FUEL DISPOSAL IN A SALT REPOSITORY (I).
- 07 SIMULACIÓN TÉRMICA DEL ALMACENAMIENTO EN GALERÍA-TSS.
- 08 PROGRAMAS COMPLEMENTARIOS PARA EL ANÁLISIS ESTOCÁSTICO DEL TRANSPORTE DE RADIONUCLEIDOS.
- 09 PROGRAMAS PARA EL CÁLCULO DE PERMEABILIDADES DE BLOQUE.
- 10 METHODS AND RESULTS OF THE INVESTIGATION OF THE THERMOMECHANICAL BEHAVIOUR OF ROCK SALT WITH REGARD TO THE FINAL DISPOSAL OF HIGH-LEVEL RADIOACTIVE WASTES.

### Publicaciones no periódicas

SEGUNDO PLAN DE I+D. INFORME ANUAL 1992.  
PRIMERAS JORNADAS DE I+D EN LA GESTIÓN DE RESIDUOS RADIACTIVOS. TOMOS I Y II.

1994

- 01 MODELO CONCEPTUAL DE FUNCIONAMIENTO DE LOS ECOSISTEMAS EN EL ENTORNO DE LA FÁBRICA DE URANIO DE ANDÚJAR.
- 02 CORROSION OF CANDIDATE MATERIALS FOR CANISTER APPLICATIONS IN ROCK SALT FORMATIONS.
- 03 STOCHASTIC MODELING OF GROUNDWATER TRAVEL TIMES
- 04 THE DISPOSAL OF HIGH LEVEL RADIOACTIVE WASTE IN ARGILLACEOUS HOST ROCKS. Identification of parameters, constraints and geological assessment priorities.
- 05 EL OESTE DE EUROPA Y LA PENÍNSULA IBÉRICA DESDE HACE -120.000 AÑOS HASTA EL PRESENTE. Isostasia glacial, paleogeografías paleotemperaturas.
- 06 ECOLOGÍA EN LOS SISTEMAS ACUÁTICOS EN EL ENTORNO DE EL CABRIL.
- 07 ALMACENAMIENTO GEOLÓGICO PROFUNDO DE RESIDUOS RADIACTIVOS DE ALTA ACTIVIDAD (AGP). Conceptos preliminares de referencia.
- 08 UNIDADES MÓVILES PARA CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA
- 09 EXPERIENCIAS PRELIMINARES DE MIGRACIÓN DE RADIONUCLEIDOS CON MATERIALES GRANÍTICOS. EL BERROCAL, ESPAÑA.
- 10 ESTUDIOS DE DESEQUILIBRIOS ISOTÓPICOS DE SERIES RADIACTIVAS NATURALES EN UN AMBIENTE GRANÍTICO: PLUTÓN DE EL BERROCAL (TOLEDO).
- 11 RELACIÓN ENTRE PARÁMETROS GEOFÍSICOS E HIDROGEOLÓGICOS. Una revisión de literatura.
- 12 DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE LA COBERTURA MULTICAPA DEL DIQUE DE ESTÉRILES DE LA FÁBRICA DE URANIO DE ANDÚJAR.

### Publicaciones no periódicas

SEGUNDO PLAN I+D 1991-1995. INFORME ANUAL 1993.

1995

- 01 DETERMINACIÓN DEL MÓDULO DE ELASTICIDAD DE FORMACIONES ARCILLOSAS PROFUNDAS.
- 02 UO LEACHING AND RADIONUCLIDE RELEASE MODELLING UNDER HIGH AND LOW IONIC STRENGTH SOLUTION AND OXIDATION CONDITIONS.
- 03 THERMO-HYDRO-MECHANICAL CHARACTERIZATION OF THE SPANISH REFERENCE CLAY MATERIAL FOR ENGINEERED BARRIER FOR GRANITE AND CLAY HLW REPOSITORY: LABORATORY AND SMALL MOCK UP TESTING.
- 04 DOCUMENTO DE SÍNTESIS DE LA ASISTENCIA GEOTÉCNICA AL DISEÑO AGP-ARCILLA. Concepto de referencia.
- 05 DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA ACUMULADA EN LAS ROCAS SALINAS FUERTEMENTE IRRADIADAS MEDIANTE TÉCNICAS DE TERMOLUMINISCENCIA. Aplicación al análisis de repositorios de residuos radiactivos de alta actividad.
- 06 PREDICCIÓN DE FENÓMENOS DE TRANSPORTE EN CAMPO PRÓXIMO Y LEJANO. Interacción en fases sólidas.
- 07 ASPECTOS RELACIONADOS CON LA PROTECCIÓN RADIOLÓGICA DURANTE EL DESMANTELAMIENTO Y CLAUSURA DE LA FÁBRICA DE ANDÚJAR.
- 08 ANALYSIS OF GAS GENERATION MECHANISMS IN UNDERGROUND RADIOACTIVE WASTE REPOSITORIES. (Pegase Project).
- 09 ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN DE EMISORES BETA PUROS DE LARGA VIDA.
- 10 2º PLAN DE I+D. DESARROLLOS METODOLÓGICOS, TECNOLÓGICOS, INSTRUMENTALES Y NUMÉRICOS EN LA GESTIÓN DE RESIDUOS RADIACTIVOS.
- 11 PROYECTO AGP-ALMACENAMIENTO GEOLÓGICO PROFUNDO. FASE 2.
- 12 IN SITU INVESTIGATION OF THE LONG-TERM SEALING SYSTEM AS COMPONENT OF DAM CONSTRUCTION (DAM PROJECT). Numerical simulator: Code-Bright.

### Publicaciones no periódicas

TERCER PLAN DE I+D 1995-1999.  
SEGUNDAS JORNADAS DE I+D. EN LA GESTIÓN DE RESIDUOS RADIACTIVOS. TOMOS I Y II.

1996

- 01 DESARROLLO DE UN PROGRAMA INFORMÁTICO PARA EL ASESORAMIENTO DE LA OPERACIÓN DE FOCOS EMISORES DE CONTAMINANTES GASEOSOS.
- 02 FINAL REPORT OF PHYSICAL TEST PROGRAM CONCERNING SPANISH CLAYS (SAPONITES AND BENTONITES).
- 03 APORTACIONES AL CONOCIMIENTO DE LA EVOLUCIÓN PALEOCLIMÁTICA Y PALEOAMBIENTAL EN LA PENÍNSULA IBÉRICA DURANTE LOS DOS ÚLTIMOS MILLONES DE AÑOS A PARTIR DEL ESTUDIO DE TRAVERTINOS Y ESPELEOTEMAS.
- 04 MÉTODOS GEOESTADÍSTICOS PARA LA INTEGRACIÓN DE INFORMACIÓN.
- 05 ESTUDIO DE LONGEVIDAD EN BENTONITAS: ESTABILIDAD HIDROTÉRMICA DE SAPONITAS.
- 06 ALTERACIÓN HIDROTÉRMICA DE LAS BENTONITAS DE ALMERÍA.

- 07 MAYDAY. UN CÓDIGO PARA REALIZAR ANÁLISIS DE INCERTIDUMBRE Y SENSIBILIDAD. Manuales.

### Publicaciones no periódicas

EL BERROCAL PROJECT. VOLUME I. GEOLOGICAL STUDIES.  
EL BERROCAL PROJECT. VOLUME II. HYDROGEOCHEMISTRY.  
EL BERROCAL PROJECT. VOLUME III. LABORATORY MIGRATION TESTS AND IN SITU TRACER TEST.  
EL BERROCAL PROJECT. VOLUME IV. HYDROGEOLOGICAL MODELLING AND CODE DEVELOPMENT.

1997

- 01 CONSIDERACIÓN DEL CAMBIO MEDIOAMBIENTAL EN LA EVALUACIÓN DE LA SEGURIDAD. ESCENARIOS CLIMÁTICOS A LARGO PLAZO EN LA PENÍNSULA IBÉRICA.
- 02 METODOLOGÍA DE EVALUACIÓN DE RIESGO SÍSMICO EN SEGMENTOS DE FALLA.
- 03 DETERMINACIÓN DE RADIONUCLEIDOS PRESENTES EN EL INVENTARIO DE REFERENCIA DEL CENTRO DE ALMACENAMIENTO DE EL CABRIL.
- 04 ALMACENAMIENTO DEFINITIVO DE RESIDUOS DE RADIACTIVIDAD ALTA. Caracterización y comportamiento a largo plazo de los combustibles nucleares irradiados (I).
- 05 METODOLOGÍA DE ANÁLISIS DE LA BIOSFERA EN LA EVALUACIÓN DE ALMACENAMIENTOS GEOLÓGICOS PROFUNDOS DE RESIDUOS RADIACTIVOS DE ALTA ACTIVIDAD ESPECÍFICA.
- 06 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO Y DE LA SEGURIDAD DE UN ALMACENAMIENTO GEOLÓGICO PROFUNDO EN GRANITO. Marzo 1997
- 07 SÍNTESIS TECTOESTRATIGRÁFICA DEL MACIZO HESPÉRICO. VOLUMEN I.
- 08 III JORNADAS DE I+D Y TECNOLOGÍAS DE GESTIÓN DE RESIDUOS RADIACTIVOS. Pósters descriptivos de los proyectos de I+D y evaluación de la seguridad a largo plazo.
- 09 FEBEX. ETAPA PREOPERACIONAL. INFORME DE SÍNTESIS.
- 10 METODOLOGÍA DE GENERACIÓN DE ESCENARIOS PARA LA EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LOS ALMACENAMIENTOS DE RESIDUOS RADIACTIVOS.
- 11 MANUAL DE CESARR V.2. Código para la evaluación de seguridad de un almacenamiento superficial de residuos radiactivos de baja y media actividad.

1998

- 01 FEBEX. PRE-OPERATIONAL STAGE. SUMMARY REPORT.
- 02 PERFORMANCE ASSESSMENT OF A DEEP GEOLOGICAL REPOSITORY IN GRANITE. March 1997.
- 03 FEBEX. DISEÑO FINAL Y MONTAJE DEL ENSAYO "IN SITU" EN GRIMSEL.
- 04 FEBEX. BENTONITA: ORIGEN, PROPIEDADES Y FABRICACIÓN DE BLOQUES.
- 05 FEBEX. BENTONITE: ORIGIN, PROPERTIES AND FABRICATION OF BLOCKS.
- 06 TERCERAS JORNADAS DE I+D Y TECNOLOGÍAS DE GESTIÓN DE RESIDUOS RADIACTIVOS. 24-29 Noviembre, 1997. Volumen I
- 07 TERCERAS JORNADAS DE I+D Y TECNOLOGÍAS DE GESTIÓN DE RESIDUOS RADIACTIVOS. 24-29 Noviembre, 1997. Volumen II
- 08 MODELIZACIÓN Y SIMULACIÓN DE BARRERAS CAPILARES.
- 09 FEBEX. PREOPERATIONAL THERMO-HYDRO-MECHANICAL (THM) MODELLING OF THE "IN SITU" TEST.
- 10 FEBEX. PREOPERATIONAL THERMO-HYDRO-MECHANICAL (THM) MODELLING OF THE "MOCK UP" TEST.
- 11 DISOLUCIÓN DEL UO (S) EN CONDICIONES REDUCTORAS Y OXIDANTES.
- 12 FEBEX. FINAL DESIGN AND INSTALLATION OF THE "IN SITU" TEST AT GRIMSEL.

1999

- 01 MATERIALES ALTERNATIVOS DE LA CÁPSULA DE ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS RADIACTIVOS DE ALTA ACTIVIDAD.
- 02 INTRAVAL PROJECT PHASE 2: STOCHASTIC ANALYSIS OF RADIONUCLIDES TRAVEL TIMES AT THE WASTE ISOLATION PILOT PLANT (WIPP), IN NEW MEXICO (U.S.A.).
- 03 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO Y DE LA SEGURIDAD DE UN ALMACENAMIENTO PROFUNDO EN ARCILLA. Febrero 1999.
- 04 ESTUDIOS DE CORROSIÓN DE MATERIALES METÁLICOS PARA CÁPSULAS DE ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS DE ALTA ACTIVIDAD.
- 05 MANUAL DEL USUARIO DEL PROGRAMA VISUAL BALAN V. 1.0. CÓDIGO INTERACTIVO PARA LA REALIZACIÓN DE BALANCES HIDROLÓGICOS Y LA ESTIMACIÓN DE LA RECARGA.
- 06 COMPORTAMIENTO FÍSICO DE LAS CÁPSULAS DE ALMACENAMIENTO.
- 07 PARTICIPACIÓN DEL CIEMAT EN ESTUDIOS DE RADIOECOLOGÍA EN ECOSISTEMAS MARINOS EUROPEOS.

- 08 PLAN DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO PARA LA GESTIÓN DE RESIDUOS RADIATIVOS 1999-2003. OCTUBRE 1999.
- 09 ESTRATIGRAFÍA BIOMOLECULAR. LA RACEMIZACIÓN/EPIMERIZACIÓN DE AMINOÁCIDOS COMO HERRAMIENTA GEOCRONOLÓGICA Y PALEOTERMOMÉTRICA.
- 10 CATSUUS CLAY PROJECT. Calculation and testing of behaviour of unsaturated clay as barrier in radioactive waste repositories. STAGE 1: VERIFICATION EXERCISES.
- 11 CATSUUS CLAY PROJECT. Calculation and testing of behaviour of unsaturated clay as barrier in radioactive waste repositories. STAGE 2: VALIDATION EXERCISES AT LABORATORY SCALE.
- 12 CATSUUS CLAY PROJECT. Calculation and testing of behaviour of unsaturated clay as barrier in radioactive waste repositories. STAGE 3: VALIDATION EXERCISES AT LARGE "IN SITU" SCALE.

## 2000

- 01 FEBEX PROJECT. FULL-SCALE ENGINEERED BARRIERS EXPERIMENT FOR A DEEP GEOLOGICAL REPOSITORY FOR HIGH LEVEL RADIOACTIVE WASTE IN CRYSTALLINE HOST ROCK. FINAL REPORT.
- 02 CÁLCULO DE LA GENERACIÓN DE PRODUCTOS RADIOLÍTICOS EN AGUA POR RADIACIÓN  $\alpha$ . DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE ALTERACIÓN DE LA MATRIZ DEL COMBUSTIBLE NUCLEAR GASTADO.
- 03 LIBERACIÓN DE RADIONUCLEIDOS E ISÓTOPOS ESTABLES CONTENIDOS EN LA MATRIZ DEL COMBUSTIBLE. MODELO CONCEPTUAL Y MODELO MATEMÁTICO DEL COMPORTAMIENTO DEL RESIDUO.
- 04 DESARROLLO DE UN MODELO GEOQUÍMICO DE CAMPO PRÓXIMO.
- 05 ESTUDIOS DE DISOLUCIÓN DE ANÁLOGOS NATURALES DE COMBUSTIBLE NUCLEAR IRRADIADO Y DE FASES DE (U)VI-SILICIO REPRESENTATIVAS DE UN PROCESO DE ALTERACIÓN OXIDATIVA.
- 06 CORE2D. A CODE FOR NON-ISOTHERMAL WATER FLOW AND REACTIVE SOLUTE TRANSPORT. USERS MANUAL VERSION 2.
- 07 ANÁLOGOS ARQUEOLÓGICOS E INDUSTRIALES PARA ALMACENAMIENTOS PROFUNDOS: ESTUDIO DE PIEZAS ARQUEOLÓGICAS METÁLICAS.
- 08 PLAN DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO PARA LA GESTIÓN DE RESIDUOS RADIATIVOS 1999-2003. REVISIÓN 2000.
- 09 IV JORNADAS DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN GESTIÓN DE RESIDUOS RADIATIVOS. POSTERS DIVULGATIVOS.
- 10 IV JORNADAS DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN GESTIÓN DE RESIDUOS RADIATIVOS. POSTERS TÉCNICOS.
- 11 PROGRAMA DE INVESTIGACIÓN PARA ESTUDIAR LOS EFECTOS DE LA RADIACIÓN GAMMA EN BENTONITAS CÁLCICAS ESPAÑOLAS.
- 12 CARACTERIZACIÓN Y LIXIVIACIÓN DE COMBUSTIBLES NUCLEARES IRRADIADOS Y DE SUS ANÁLOGOS QUÍMICOS.

## 2001

- 01 MODELOS DE FLUJO MULTIFÁSICO NO ISOTERMO Y DE TRANSPORTE REACTIVO MULTICOMPONENTE EN MEDIOS POROSOS.
- 02 IV JORNADAS DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN GESTIÓN DE RESIDUOS RADIATIVOS. RESÚMENES Y ABSTRACTS.
- 03 ALMACENAMIENTO DEFINITIVO DE RESIDUOS DE RADIATIVIDAD ALTA. CARACTERIZACIÓN Y COMPORTAMIENTO A LARGO PLAZO DE LOS COMBUSTIBLES NUCLEARES IRRADIADOS (II).
- 04 CONSIDERATIONS ON POSSIBLE SPENT FUEL AND HIGH LEVEL WASTE MANAGEMENT OPTIONS.
- 05 LA PECHBLANDA DE LA MINA FE (CIUDAD RODRIGO, SALAMANCA), COMO ANÁLOGO NATURAL DEL COMPORTAMIENTO DEL COMBUSTIBLE GASTADO. Proyecto Matrix I.
- 06 TESTING AND VALIDATION OF NUMERICAL MODELS OF GROUNDWATER FLOW, SOLUTE TRANSPORT AND CHEMICAL REACTIONS IN FRACTURED GRANITES: A

- QUANTITATIVE STUDY OF THE HYDROGEOLOGICAL AND HYDROCHEMICAL IMPACT PRODUCED.
- 07 IV JORNADAS DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN GESTIÓN DE RESIDUOS RADIATIVOS. Volumen I.
- 08 IV JORNADAS DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN GESTIÓN DE RESIDUOS RADIATIVOS. Volumen II.
- 09 IV JORNADAS DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN GESTIÓN DE RESIDUOS RADIATIVOS. Volumen III.
- 10 IV JORNADAS DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN GESTIÓN DE RESIDUOS RADIATIVOS. Volumen IV.

## 2002

- 01 FABRICACIÓN DE BLANCOS PARA LA TRANSMUTACIÓN DE AMERICIO: SÍNTESIS DE MATRICES INERTES POR EL MÉTODO SOL-GEL. ESTUDIO DEL PROCEDIMIENTO DE INFILTRACIÓN DE DISOLUCIONES RADIATIVAS.
- 02 ESTUDIO GEOQUÍMICO DE LOS PROCESOS DE INTERACCIÓN AGUA-ROCA SOBRE SISTEMAS GEOTERMALES DE AGUAS ALCALINAS GRANITOIDES.
- 03 ALTERACIÓN ALCALINA HIDROTÉRMICA DE LA BARRERA DE BENTONITA POR AGUAS INTERSTICIALES DE CEMENTOS.
- 04 THERMO-HYDRO-MECHANICAL CHARACTERISATION OF A BENTONITE FROM CABO DE GATA. A study applied to the use of bentonite as sealing material in high level radioactive waste repositories.
- 05 ESTUDIOS GEOLÓGICO-ESTRUCTURALES Y GEOFÍSICOS EN MINA RATONES (PLUTÓN DE ALBALÁ).
- 06 IMPACTO DE LA MINA RATONES (ALBALÁ, CÁCERES) SOBRE LAS AGUAS SUPERFICIALES Y SUBTERRÁNEAS: MODELIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA.
- 07 CARACTERIZACIÓN PETROLÓGICA, MINERALÓGICA, GEOQUÍMICA Y EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO GEOQUÍMICO DE LAS REE EN LA FASE SÓLIDA (GRANITOIDES Y RELLENOS FISURALES) DEL SISTEMA DE INTERACCIÓN AGUA-ROCA DEL ENTORNO DE LA MINA RATONES.
- 08 MODELLING SPENT FUEL AND HLW BEHAVIOUR IN REPOSITORY CONDITIONS. A review of the state of the art.
- 09 UN MODELO NUMÉRICO PARA LA SIMULACIÓN DE TRANSPORTE DE CALOR Y LIBERACIÓN DE MATERIA EN UN ALMACENAMIENTO PROFUNDO DE RESIDUOS RADIATIVOS.
- 10 PROCESOS GEOQUÍMICOS Y MODIFICACIONES TEXTURALES EN BENTONITA FEBEX COMPACTADA SOMETIDA A UN GRADIENTE TERMOHIDRÁULICO.

## 2003

- 01 CONTRIBUCIÓN EXPERIMENTAL Y MODELIZACIÓN DE PROCESOS BÁSICOS PARA EL DESARROLLO DEL MODELO DE ALTERACIÓN DE LA MATRIZ DEL COMBUSTIBLE IRRADIADO.
- 02 URANIUM(VI) SORPTION ON GOETHITE AND MAGNETITE: EXPERIMENTAL STUDY AND SURFACE COMPLEXATION MODELLING.
- 03 ANÁLOGOS ARQUEOLÓGICOS E INDUSTRIALES PARA ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS RADIATIVOS: ESTUDIO DE PIEZAS ARQUEOLÓGICAS METÁLICAS (ARCHEO-II).
- 04 EVOLUCIÓN PALEOAMBIENTAL DE LA MITAD SUR DE LA PENÍNSULA IBÉRICA. APLICACIÓN A LA EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LOS REPOSITORIOS DE RESIDUOS RADIATIVOS.
- 05 THE ROLE OF COLLOIDS IN THE RADIONUCLIDE TRANSPORT IN A DEEP GEOLOGICAL REPOSITORY. Participation of CIEMAT in the CRR project.
- 06 V JORNADAS DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN GESTIÓN DE RESIDUOS RADIATIVOS. Resúmenes de ponencias.
- 07 V JORNADAS DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN GESTIÓN DE RESIDUOS RADIATIVOS. Sinopsis de pósteres.
- 08 V JORNADAS DE INVESTIGACIÓN, DESARROLLO TECNOLÓGICO Y DEMOSTRACIÓN EN GESTIÓN DE RESIDUOS RADIATIVOS. Pósteres técnicos.

- 09 DISMANTLING OF THE HEATER 1 AT THE FEBEX "IN SITU" TEST. Descriptions of operations
- 10 GEOQUÍMICA DE FORMACIONES ARCILLOSAS: ESTUDIO DE LA ARCILLA ESPAÑOLA DE REFERENCIA.
- 11 PETROPHYSICS AT THE ROCK MATRIX SCALE: HYDRAULIC PROPERTIES AND PETROGRAPHIC INTERPRETATION.

## 2004

- 01 PLAN DE INVESTIGACIÓN, DESARROLLO TECNOLÓGICO Y DEMOSTRACIÓN PARA LA GESTIÓN DE RESIDUOS RADIATIVOS 2004-2008.
- 02 ESTUDIO DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN DE LA CÁPSULA Y SU INTERACCIÓN CON LA BARRERA ARCILLOSA DE BENTONITA "CORROBEN".
- 03 EFECTO DE LA MAGNETITA EN LA RETENCIÓN DE LOS RADIONUCLEIDOS EN EL CAMPO PRÓXIMO: CESIO, ESTRONCIO, MOLIBDENO Y SELENIO.
- 04 Vª JORNADAS DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN GESTIÓN DE RESIDUOS RADIATIVOS. Volumen I.
- 05 Vª JORNADAS DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN GESTIÓN DE RESIDUOS RADIATIVOS. Volumen II.
- 06 Vª JORNADAS DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN GESTIÓN DE RESIDUOS RADIATIVOS. Volumen III.
- 07 Vª JORNADAS DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN GESTIÓN DE RESIDUOS RADIATIVOS. Volumen IV.
- 08 FEBEX PROJECT. POST-MORTEM ANALYSIS: CORROSION STUDY.
- 09 FEBEX II PROJECT. THE LABORATORY EXPERIMENTS.
- 10 FEBEX II PROJECT. FINAL REPORT ON THERMO-HYDRO-MECHANICAL LABORATORY TEST.
- 11 FEBEX II PROJECT. POST-MORTEM ANALYSIS EDZ ASSESSMENT.

## 2005

- 01 DEVELOPMENT OF A MATRIX ALTERATION MODEL (MAM).
- 02 ENGINEERED BARRIER EMPLACEMENT EXPERIMENT IN OPALINUS CLAY FOR THE DISPOSAL OF RADIOACTIVE WASTE IN UNDERGROUND REPOSITORIES.
- 03 USE OF PALAEOHYDROGEOLOGY IN RADIOACTIVE WASTE MANAGEMENT. METODOLOGÍAS DE CARACTERIZACIÓN RADIOLÓGICA DE BULTOS DE RESIDUOS RADIATIVOS DESARROLLADAS POR ENRESA
- 04 ANÁLOGOS NATURALES DE LA LIBERACIÓN Y MIGRACIÓN DEL UO Y ELEMENTOS METÁLICOS ASOCIADOS
- 05 FLUJO RADIAL EN MEDIOS HETEROGÉNEOS
- 06 VENTILATION EXPERIMENT IN OPALINUS CLAY FOR THE MANAGEMENT OF RADIOACTIVE WASTE
- 07 INFORME FINAL. IMPACTO ECONÓMICO DEL DESMANTELAMIENTO DE LA CENTRAL NUCLEAR VANDELLÓS I

## 2006

- 01 PLAN DE INVESTIGACIÓN, DESARROLLO TECNOLÓGICO Y DEMOSTRACIÓN PARA LA GESTIÓN DE RESIDUOS RADIATIVOS 2004-2009. REVISIÓN 2006
- 02 SEPARACIÓN DE ELEMENTOS TRANSURÁNICOS Y ALGUNOS PRODUCTOS DE FISIÓN PRESENTES EN LOS COMBUSTIBLES NUCLEARES IRRADIADOS. PROGRAMA 2005
- 03 CONTRIBUCIÓN A LA SELECCIÓN Y EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DEL MATERIAL DE RELLENO INTERNO DEL CONTENEDOR DE RESIDUOS DE ALTA ACTIVIDAD. INFORME FINAL. FASE 1
- 04 INVENTARIO DE RESIDUOS RADIATIVOS Y COMBUSTIBLE GASTADO. EDICIÓN 2004
- 05 FEBEX. FULL-SCALE ENGINEERED BARRIERS EXPERIMENT. UPDATED FINAL REPORT.





# Evaluación de la seguridad alimentaria y radiológica en la aplicación del fosfoyeso como enmienda de suelos agrícolas recuperados en las marismas del Guadalquivir

Informe Final

*PUBLICACIÓN TÉCNICA 06-6/2006*

Para más información, dirigirse a:

**enresa**

Departamento de Soportes de Información  
C/ Emilio Vargas, 7  
28043 MADRID

<http://www.enresa.es>

Diciembre 2006